This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

UC-NRLF
$B 27 136

YC 13936

HENRY PAYOT,
BOOKSELLER,
540 Washington St.
San Francisco.

Main Lib. Agric. Dept.

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Class

$\frac{tl}{pi}$ 2 vols.

TRAITÉ

DES

MATIÈRES COLORANTES

OUVRAGES DU MÊME AUTEUR

CHIMIE APPLIQUÉE A LA PHYSIOLOGIE ANIMALE, A LA PATHOLOGIE ET AU DIAGNOSTIC. 1 volume in-8. Paris, 1864.

ESSAI SUR LA SUBSTITUTION DES ÉLÉMENTS ÉLECTRO-NÉGATIFS AUX MÉTAUX DANS LES SELS. Strasbourg. In-4°. 1862.

TRAITÉ

DES

MATIÈRES COLORANTES

COMPRENANT LEURS APPLICATIONS

A LA TEINTURE ET A L'IMPRESSION

ET DES NOTICES SUR LES FIBRES TEXTILES

LES ÉPAISSISSANTS ET LES MORDANTS

publié sous les auspices

DE LA SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE ET AVEC LE CONCOURS DE SON COMITÉ DE CHIMIE

PAR

M. P. SCHÜTZENBERGER

Docteur ès sciences physiques,
membre des Sociétés industrielles de Mulhouse et de Verviers, de la Société d'encouragement
pour l'Industrie nationale, de la Société chimique de Paris,
ancien professeur de chimie à l'École supérieure des sciences de Mulhouse,
chef des travaux chimiques au Collége de France.

TOME PREMIER

PARIS

VICTOR MASSON ET FILS

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE

M DCCC LXVII

Droit de traduction réservé.

TP893
S3
v.1

A

MONSIEUR J. DUMAS

SÉNATEUR

MEMBRE DE L'INSTITUT, INSPECTEUR GÉNÉRAL DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
PRÉSIDENT DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT POUR L'INDUSTRIE
NATIONALE, GRAND-CROIX DE LA LÉGION D'HONNEUR, ETC.

Permettez-moi, Monsieur, de vous dédier ce travail comme un faible témoignage de reconnaissance pour les conseils précieux et bienveillants que vous avez bien voulu me donner.

En réunissant les principaux résultats publiés sur l'histoire chimique et les applications des matières tinctoriales, j'ai dû marcher à la fois dans le domaine de la chimie pure et de l'industrie, éclairées toutes deux d'une si vive lumière par vos travaux et vos idées. A ce double point de vue, je serais heureux de vous voir accepter l'hommage de ce livre.

J'ai l'honneur d'être, avec le plus profond respect, votre très-dévoué serviteur,

P. SCHÜTZENBERGER.

171754

LETTRE

DE M. J. DUMAS

A

M. SCHÜTZENBERGER

MON CHER MONSIEUR,

Je suis très-touché de votre bon souvenir et du témoignage affectueux par lequel vous désirez le consacrer.

Vous avez réuni dans votre ouvrage l'exposé exact des principes scientifiques et la discussion sérieuse des procédés industriels relatifs à la préparation et à l'emploi des matières colorantes. Vous avez réussi à condenser ainsi sous un petit volume un ensemble de faits et d'idées où les chimistes et les industriels trouveront une moisson abondante.

Je vous remercie en leur nom comme au mien, et je vous prie d'agréer, avec l'expression de mes vœux pour votre succès, celle de mes sentiments très-affectueux.

DUMAS.

PRÉFACE

Mon intention, en écrivant cet ouvrage, n'est pas de reprendre en sous-œuvre ce qui a été si bien fait, il y a tantôt vingt ans, par M. Persoz.

Il appartient au savant professeur du Conservatoire des arts et métiers de continuer et de compléter ses remarquables travaux sur la teinture et l'impression.

Le cadre que je me suis tracé est plus modeste et plus restreint. Dans toute industrie il y a à considérer les matières premières dont elle fait usage et la manière dont elle les met en œuvre. L'histoire des matières colorantes, si précieuses pour la teinture et l'impression, n'a encore fait l'objet, en France du moins, d'aucune publication spéciale. Il en résulte qu'elle n'a été envisagée que comme accessoire, soit dans les ouvrages de chimie générale, où elle revêt un caractère trop théorique, soit dans les traités de technologie. Parmi ces derniers, la plupart, trop anciens, ne mentionnent

nécessairement pas les belles conquêtes faites récemment dans le domaine des couleurs artificielles.

En me plaçant sur ce terrain, il m'a semblé que je pourrais rendre service en réunissant en un tout les faits variés et intéressants, éparpillés dans les recueils scientifiques et industriels, au sujet des substances colorées ou colorables. Le but principal de cet ouvrage est donc la description des matières tinctoriales au point de vue de leurs propriétés chimiques, de leur préparation et des moyens de déterminer leur pureté et leur richesse.

Il m'a cependant été impossible de passer sous silence les méthodes qui servent à les fixer sur fibres textiles. Ces applications techniques ont été étudiées d'une manière générale, sans entrer dans les détails pratiques trop circonstanciés. Le rôle capital des couleurs garancées dans l'indienne m'a conduit à donner plus de développements aux genres de fabrication fondés sur l'emploi de la précieuse rubiacée.

Onze années passées à Mulhouse comme professeur de chimie pure et appliquée, et comme directeur d'un laboratoire d'enseignement pratique, m'ont permis de réunir les éléments de ce traité.

La Société industrielle, toujours prête à fixer son attention sur tout ce qui est réellement utile, a bien voulu

s'intéresser au projet de ce travail, et m'offrir le concours effectif de ses lumières. La plupart des articles du premier volume et une partie de ceux du second ont été lus et discutés en séance du Comité de chimie. Pour les autres, rédigés depuis mon séjour à Paris, j'ai dû me contenter, pour la partie pratique, des notes prises à Mulhouse, des précieux documents renfermés dans les bulletins de la Société et constituant l'expression bien motivée de son opinion, et, enfin, des communications que plusieurs membres ont eu la bonté de me faire par écrit.

Je saisis avec bonheur cette occasion pour exprimer ma profonde gratitude au Comité de chimie et à tous ceux qui m'ont secondé de leurs connaissances.

MM. Dollfus, Mieg et Compagnie ont bien voulu se charger de la fabrication des échantillons tous, imprimés spécialement pour cet ouvrage.

Au moyen de citations et de renvois aux sources, j'ai cherché à donner à chacun la part qui lui revient dans les découvertes passées en revues; mais les questions de priorité, en fait d'industrie, sont souvent si délicates à juger, que l'erreur est difficile à éviter d'une manière absolue.

TRAITE

DES

MATIÈRES COLORANTES

INTRODUCTION

La science par elle-même offre assez d'intérêt pour se former et se développer indépendamment de toute autre influence; en effet, un des plus nobles besoins de l'homme arrivé à un certain degré de civilisation, c'est la curiosité des choses de la création.

Pour peu que cette soif de connaître ne soit pas trop entravée par des exigences contraires, elle ne se contente pas des résultats acquis; elle veut trouver et chercher dans le seul but de se satisfaire et de pénétrer plus avant dans la solution du grand problème que Dieu a posé à l'homme.

Mais cette jouissance intime et tout à fait intellectuelle, que procure l'étude des phénomènes de la nature, n'est pas le seul avantage des investigations scientifiques; à mesure que l'homme arrive à connaître les forces qui régissent la matière, il apprend aussi à les dominer, à les plier selon sa volonté à l'accomplissement d'un but déterminé; il se rend de plus en plus indépendant des entraves qui l'enveloppent, et il s'élève bien au-dessus du niveau où il est placé en arrivant, nu et dépourvu de tout, sur cette terre.

On est justement fier de ces brillantes conquêtes de l'intelligence, qui permettent de transmettre la pensée avec la vitesse de l'électricité, de fixer instantanément sur une surface, l'image exacte d'un objet; car ce sont, comme les découvertes de la science pure, les enfants du génie de l'homme et des témoins irrécusables de sa puissance créatrice.

Nulle branche de nos connaissances n'a été, plus que la chimie, féconde en résultats utiles. C'est en partie à sa source que la médecine et la plupart des industries vont puiser l'élan de nouveaux progrès. L'art de la teinture et de l'impression des tissus lui est particulièrement redevable de ses plus précieuses ressources. Cet ouvrage est précisément destiné à faire ressortir les liens qui rattachent la chimie aux procédés de coloration des fibres textiles. On verra que si la pratique devance quelquefois la théorie, elle s'en sert bien plus souvent encore, comme d'un guide sûr et aimé.

Dans l'exposé qui va suivre, nous croyons pouvoir sans inconvénient considérer la chimie générale comme sue, et fixer notre attention d'une manière exclusive sur les questions qui touchent directement notre sujet.

En effet, si les applications ne doivent pas être séparées de la science elle-même par celui qui étudie, un traité spécial peut fort bien renvoyer le lecteur à des recherches préliminaires. Il ne sera cependant pas inutile de rappeler, en quelques pages, les résultats les plus généraux des sciences dont nous utiliserons les principes.

En laissant de côté les manifestations dues à l'action de la force toute particulière qui anime les êtres vivants, on peut dire que tout ce qui impressionne nos sens ou les instruments par lesquels nous nous mettons en rapport avec le monde extérieur, est provoqué par deux causes, savoir : 1° la matière qui constitue l'essence des corps pondérables ;

2° le ou les fluides impondérables auxquels sont dus les phénomènes de chaleur, d'électricité, de magnétisme et de lumière.

La matière pondérable se présente à nous sous une multitude d'aspects, avec des signalements variés à l'infini. Chaque espèce caractérisée par des qualités spéciales est un corps distinct. L'expérience a prouvé que les innombrables substances que nous offre la nature sont susceptibles d'être ramenées par des décompositions et des dédoublements, à soixante-quatre espèces qui résistent à tous les moyens de transformation dont nous disposons ; ce sont les éléments, ou corps simples. Ils sont divisés en deux grandes classes : les métalloïdes et les métaux.

Cette distinction, tout en jouissant d'une certaine importance pratique, n'a rien d'absolu ; elle est fondée sur l'éclat particulier que possèdent les métaux, sur leur conductibilité pour la chaleur et l'électricité, et surtout sur les caractères des composés d'où on les extrait.

Quelques métalloïdes (tellure, arsenic) se rapprochent des métaux, quant à l'éclat ; tandis qu'il est des métaux (bismuth, antimoine, osmium) qui sont de véritables métalloïdes par la nature de leurs combinaisons.

Chacun de ces éléments est formé par la réunion de particules excessivement petites, échappant à tous nos moyens de mesure, mais indivisibles et de grandeur invariable : ce sont les atomes.

Les atomes d'un corps ne se touchent pas immédiatement ; ils laissent entre eux des pores ou vides d'une grandeur comparable à celle des atomes, déterminée par l'équilibre de deux forces antagonistes : l'une attractive porte le nom de *cohésion,* l'autre répulsive dérive du calorique.

Lorsqu'un corps simple est soumis *isolément* à l'influence des agents impondérables, tels que le calorique, la lumière, l'électricité, il peut subir deux genres de modifications dans ses qualités essentielles. Les unes sont passagères et ne se

prolongent pas au delà de l'influence de la cause productrice ; les autres au contraire sont permanentes, au moins dans certaines limites de temps ; toutes deux sont le résultat d'une altération dans le groupement des atomes. Parmi les premières, les plus remarquables sont les changements d'état provoqués par le calorique. Dans les solides, la cohésion est très-forte ; ils gardent une forme par eux-mêmes. Dans les liquides elle est faible, les molécules glissent avec la plus grande facilité les unes sur les autres ; ces corps prennent toujours la forme des vases dans lesquels on les met, sans toutefois changer de volume absolu. Les gaz ne connaissent plus la cohésion ; une force répulsive tend à écarter leurs atomes et à augmenter leur volume absolu. Les modifications persistantes des éléments soumis à l'action de la chaleur, ou de la lumière, ou de l'électricité ne peuvent s'expliquer qu'en admettant la production d'un état d'équilibre stable des atomes, différent de celui qu'ils avaient auparavant. C'est ainsi que le phosphore ordinaire se change en phosphore rouge et amorphe, l'oxygène en ozone.

Si l'on met en présence les uns des autres, les atomes de deux ou plusieurs corps simples, à des distances très-petites et dans des conditions de température, ou d'électricité, ou de lumière convenables, on voit se produire un phénomène d'un ordre tout particulier. Les atomes hétérogènes s'unissent d'une manière intime et spéciale pour engendrer un nouveau corps qui, le plus souvent, ne rappelle en rien, par ses propriétés, les éléments constituants. Ce résultat, si différent de ce que l'on peut attendre d'un simple mélange, porte le nom de combinaison.

Nous devons nous représenter un pareil composé comme formé de particules indivisibles par les seules forces mécaniques, rapprochées, comme les atomes d'un corps simple, par la cohésion, mais susceptibles de se résoudre en leurs atomes élémentaires constituants, sous l'influence de forces spéciales que nous appelons chimiques ; ces particules sont des

atomes composés. Dans un corps simple on est généralement appelé à admettre la combinaison de deux ou plusieurs atomes similaires; de même, la plus petite quantité d'un corps composé, qui peut exister libre, est le plus souvent le résultat de l'union de deux ou plusieurs atomes complexes similaires.

D'après cela, et pour fixer les idées, nous appellerons *atome* la plus petite portion d'un corps simple ou composé existant dans une combinaison, et *molécule* la plus petite quantité d'un corps qui peut être libre.

La molécule est généralement formée de l'union de deux atomes.

Le poids des atomes d'un corps simple est fixe, mais il varie d'un élément à un autre.

Les poids atomiques ne peuvent être déterminés d'une manière absolue, mais on a mesuré leur valeur relative, en prenant l'un d'entre eux comme unité.

L'unité adoptée est l'hydrogène.

Le tableau suivant donne les noms des corps simples, leurs symboles abréviatifs et leurs poids atomiques, comparés à celui de l'hydrogène, pris pour unité.

MÉTALLOIDES.

NOM.	SYMBOLE.	POIDS ATOMIQUE.
Hydrogène	H	1
Oxygène	O	16
Soufre	S	32
Sélénium	Se	79,5
Tellure	Te	129
Fluor	Fl	19
Chlore	Cl	35,5
Brome	Br	80
Iode	I	127
Azote ou Nitrogène	Az ou N	14
Phosphore	Ph	31
Arsenic	As	75
Bore	Bo	11

NOM.	SYMBOLE.	POIDS ATOMIQUE.
Silicium	Si	28
Carbone	C	12

MÉTAUX.

NOM.	SYMBOLE.	POIDS ATOMIQUE.
Potassium ou Kalium	K	39,1
Sodium ou Natrium	Na	23
Césium	Cs	123,4
Rubidium	Ru	85,5
Lithium	Li	7
Thallium	Tl	204
Baryum	Ba	137
Strontium	Sr	87,5
Calcium	Ca	40
Magnésium	Mg	24
Aluminium	Al	27
Glucinium	Gl	7
Zirconium	Zr	89,6
Thorium	Th	59,5
Yttrium	Y	32
Cérium	Ce	47,25
Lanthane	La	48
Didyme	Di	»
Erbium	Er	»
Terbium	Tr	»
Manganèse	Mn	55
Chrome	Cr	53,5
Tungstène ou Wolfram	W	184
Molybdène	Mo	96
Vanadium	Vn	68,6
Fer	Fe	56
Nickel	Ni	59
Cobalt	Co	59
Zinc	Zn	65,2
Cadmium	Ca	112
Cuivre	Cu	63,5
Plomb	Pb	207
Bismuth	Bi	210
Étain ou Stannum	Sn	118

NOM.	SYMBOLE.	POIDS ATOMIQUE.
Titane	Ti	50
Tantale	Ta	68,08
Niobium	Nb	49
Antimoine ou Stibium	Sb	122
Uranium	U	120
Mercure ou Hydrargyrum	Hg	200
Argent	Ag	108
Or ou Aurum	Au	197
Platine	Pt	197,5
Palladium	Pd	106,6
Rhodium	Rh	104,4
Iridium	Ir	198
Ruthénium	Ru	104,4
Osmium	Os	199,2

La combinaison entre deux ou plusieurs éléments ne peut évidemment se faire que par nombres entiers d'atomes. Les corps ne s'unissent donc pas en toute espèce de proportions, mais suivant des lois numériques définies. Si par exemple nous envisageons un composé qui renferme du chlore, du potassium et de l'oxygène, la composition qualitative et quantitative de ce corps, peut être représentée d'une manière abrégée par l'expression ou la formule

$$Cl^m K^n O^p.$$

m, n, p sont des facteurs entiers qui indiquent les nombres d'atomes de chlore, de potassium et d'oxygène entrant en jeu pour former la molécule complexe.

Généralement ces facteurs sont fort simples et égaux à 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, excepté pourtant dans les combinaisons du carbone (dites organiques), où ils peuvent prendre une assez grande valeur. Lorsque deux éléments ou deux composés s'unissent en plusieurs proportions, un atome de l'un se combine à 1, 2, 3, 4, 5 atomes de l'autre ; ou bien deux atomes du premier s'unissent à 3, 5, etc., atomes du second. De là résulte la loi si remarquable des proportions multiples,

dont voici l'énoncé. Lorsque deux corps simples ou composés s'unissent en diverses proportions, le poids de l'un d'eux étant supposé constant, les poids de l'autre sont entre eux dans des rapports très-simples.

L'analogie frappante qui existe, au point de vue physique, entre les gaz, conduit à l'hypothèse que sous le même volume ils renferment le même nombre d'atomes; d'où la grande simplicité des rapports volumétriques présidant à la combinaison des gaz simples, ces rapports étant aussi ceux des nombres d'atomes. Gay-Lussac, qui mit cette loi en évidence, démontra de plus que le volume du gaz ou de la vapeur résultant de l'union de deux ou plusieurs gaz simples est toujours dans un rapport simple avec la somme des volumes des composants.

La loi des équivalents est aussi une conséquence directe de la constitution atomique des corps; car il est évident que les nombres qui indiquent dans quels rapports les divers éléments s'unissent à un atome d'hydrogène ou d'oxygène étant les poids atomiques de ces corps ou des multiples de ces poids atomiques, doivent aussi nous fournir les rapports de combinaison de ces éléments entre eux.

Représentons-nous un atome composé comme un édifice dans lequel les briques ou atomes simples constituants sont assemblés dans un ordre déterminé d'où dépendent les propriétés du corps. Dans cette agrégation atomique, maintenue en équilibre par des forces spéciales, on peut sans troubler cet équilibre, sans même changer les propriétés les plus générales de la substance, remplacer un ou plusieurs atomes de l'un des éléments par un ou plusieurs atomes d'un autre, étranger à la constitution primitive du composé.

C'est ainsi que dans le chlorate de potassium

$$Cl^1K^1O^3$$

il est possible de substituer un atome de brome ou un atome

d'iode à la place du chlore, pour former le bromate ($Br^1K^1O^3$) ou l'iodate ($I^1K^1O^3$) de potassium. Dans chacun de ces trois sels, on réussit à remplacer un atome de potassium par un atome de sodium, ou de lithium, ou de rubidium, ou d'argent. Quelques propriétés disparaîtront par là et seront remplacées par de nouvelles, mais tous ces dérivés n'en conservent pas moins un certain ensemble de caractères communs, qui rappellent qu'ils appartiennent au même type. La loi générale des substitutions et l'idée des types qui en est une conséquence, sont dues à M. Dumas et ont été développées et étendues par MM. Laurent, Gerhardt, Williamson, Wurtz, etc.

La chimie leur doit ses plus rapides progrès.

Au point de vue des substitutions, les atomes des éléments ne sont pas tous quantitativement équivalents; en d'autres termes, il n'est pas toujours possible de remplacer dans un composé un atome élémentaire par un seul atome élémentaire nouveau.

En prenant l'hydrogène comme terme de comparaison, plusieurs cas peuvent se présenter.

Il y a équivalence entre UN atome d'un élément et

1°	Un	atome d'hydrogène.
2°	Deux	—
3°	Trois	—
4°	Quatre	—
5°	Cinq	—
6°	Six	—

Pour exprimer ces relations, on dit qu'un corps simple est monoatomique s'il remplit la première condition; il est, au contraire, di, tri, quadri, quinti, hexatomique, suivant qu'il réalise le 2e, le 3e, le 4e, le 5e ou le 6e cas.

Un atome d'oxygène remplace toujours deux atomes d'hydrogène, ou réciproquement deux atomes d'hydrogène prennent la place d'un atome d'oxygène. L'oxygène est diato-

mique. Le degré d'atomicité se révèle encore par d'autres caractères. Ainsi tout élément monoatomique a ses affinités satisfaites lorsqu'il y a combinaison d'un atome de cet élément avec un atome d'hydrogène ou de tout autre élément monoatomique; de là résultent des combinaisons de la forme

$$A^{1}{}_{,}B^{1}{}_{,} \qquad (1)$$

Un atome d'un élément diatomique s'unit au maximum à deux atomes d'un élément monoatomique, et donne généralement des composés de la forme

$$A^{1}{}_{,,}B^{2}{}_{,}$$

Un atome triatomique se combine au maximum à trois atomes monoatomiques, et fournit des corps représentés par la formule

$$A^{1}{}_{,,,}B^{3}{}_{,}$$

En général un élément d'atomicité quelconque se combine au plus à un nombre d'atomes monoatomiques égal à son degré.

A chacune des formes de combinaisons ainsi engendrées correspondent des caractères *sui generis* permettant de prendre l'un quelconque des corps d'une forme donnée comme type des autres.

C'est ce que fit Gerhardt, en comparant un grand nombre de substances aux types hydrogène ($H^{1}H^{1}$) ou acide chlorhydrique $Cl^{1}H^{1}$, aux types eau $O^{1}{}_{,,}H^{2}$, ammoniaque $Az^{1}{}_{,,,}H^{3}$; ainsi dire que tel composé appartient au type eau, c'est rappeler en peu de mots qu'il est produit par l'union d'un élément diatomique avec deux atomes d'un élément monoatomi-

(1) Les accents ou chiffres romains placés au bas du symbole rappellent le degré d'atomicité. Les nombres ordinaires en exposants donnent le nombre d'atomes de chaque élément qui entrent dans la combinaison.

que, et qu'il possède les propriétés générales des corps de ce groupe.

Le degré d'atomicité donne un cachet tellement spécial aux allures chimiques d'un élément qu'une classification d'après ce point de vue a l'avantage de rapprocher les corps qui offrent le plus d'analogies chimiques. Le tableau suivant emprunté aux leçons de M. Wurtz professées à la Société chimique, est formé d'après ces principes.

ÉLÉMENTS

MONOATOMIQUES.		DIATOMIQUES.		
Fluor.	Rubidium.	Oxygène.	Baryum.	Zinc.
Chlore.	Césium.	Soufre.	Strontium.	Cobalt.
Brome.	Potassium.	Sélénium.	Calcium.	Nickel.
Iode.	Sodium.	Tellure.	Plomb.	
Hydrogène.	Lithium.		Magnésium.	
	Argent.		Manganèse.	
	Thallium.		Fer.	

TRIATOMIQUES.		QUADRIATOMIQUES.	
Azote.	Aussi pentatomiques.	Carbone.	Niobium.
Phosphore.		Silicium.	
Arsenic.		Zirconium.	
Antimoine.		Titane.	
Bismuth.		Etain.	
Bore.		Tantale.	

Si l'on ne rattachait les considérations sur l'atomicité qu'aux éléments, cette notion, née d'hier et pourtant si féconde, n'aurait pu acquérir l'importance capitale qui l'a imposée à la science; mais il existe une foule d'atomes complexes qui une fois constitués peuvent, sans se dédoubler, se substituer aux corps simples dans une combinaison, et fonctionner comme de véritables éléments. On donne à ces groupements le nom de radicaux composés. Ils sont *mono*, *bi*, etc., *hexatomiques*, comme les éléments, et les combinaisons où ils entrent, se rattachent également aux types $A^1{}_{/}B^1{}_{/}$, $A^1{}_{//}B^2{}_{/}$, $A^1{}_{///}B^3$; ainsi le radical C^2H^5 appelé éthyle est monoatomique, il donne des combinaisons telles que

$(C^2H^5),Cl^1$, (éther chlorhydrique) ou $O^1,(C^2H^5)^2$ (éther sulfurique).

C^2H^4 l'éthylène est diatomique et donne $(C^2H^4)^1{}_{\prime\prime}\ Cl^2$ (liqueur des Hollandais).

En se substituant à deux ou plusieurs atomes monoatomiques dans un type, les radicaux polyatomiques rivent ensemble deux ou plusieurs molécules du type simple et engendrent des types deux, trois fois condensés. Ainsi, SO^4H^2 (acide sulfurique anglais) dérive de $H^4,O^2{}_{\prime\prime}$ (2 molécules d'eau) par la substitution de $(SO^2)_{\prime\prime}$ à H^2, et la réunion de ces deux molécules d'eau en une seule s'explique, si l'on admet que $(SO^2)_{\prime\prime}$ remplace un atome d'hydrogène dans chacune.

$$(SO^2)_{\prime\prime}\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \cancel{H}\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}\cancel{H}\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$$

Il peut même arriver que deux types simples soient rivés l'un à l'autre de cette manière, et donnent un type mixte. Ainsi $(SO^2)_{\prime\prime}$ peut remplacer un atome d'hydrogène dans une molécule d'eau, et un autre atome d'hydrogène dans une molécule d'acide chlorhydrique.

$$(SO^2)_{\prime\prime}\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \cancel{H}\end{matrix}\right\}O\\ \cancel{H}\quad Cl\end{matrix}\right\} = SO^3HCl.$$

Cette extension a permis de rattacher à la théorie générale des types une foule de composés qui semblaient devoir lui échapper.

On donne le nom de réaction aux transformations permanentes qu'éprouvent les corps lorsqu'ils sont mis aux prises les uns avec les autres, ou avec les agents impondérables.

Les phénomènes très-variés que l'on observe alors se ramènent facilement à un petit nombre de formes qui sont :

1° La modification allotropique ou moléculaire d'un élément ou d'un composé.

Exemples.

Transformation du phosphore ordinaire en phosphore amorphe rouge, de l'oxygène en ozone par l'étincelle électrique, de l'acide arsénieux vitreux en acide opaque, du soufre jaune, opaque et cassant en soufre mou et transparent.

2° La combinaison de deux ou plusieurs éléments ou composés.

$$A^p + B^m + C^n = A^pB^mC^n$$

Exemples.

Combinaisons du soufre avec l'oxygène, le chlore ou les métaux. Oxydation des métaux.
Combinaison du carbone, de l'azote et du potassium, (cyanure de potassium).

3° La décomposition d'un corps en ses éléments ou en produits de composition plus simple.

$$A^pB^mC^n = A^p + B^m + C^n$$

Exemples.

Décomposition de l'oxyde de mercure par la chaleur en mercure et oxygène. Décomposition du chlorate de potassium en oxygène et chlorure de potassium.

4° La substitution d'un élément à un autre dans un composé, ou d'un radical à un élément, ou d'un radical à un autre radical.

$$A^pB^mC^n + D^q = A^pB^mD^q + C^n$$

Exemples.

Précipitation du cuivre par le fer dans une solution de sulfate de cuivre. Déplacement de l'iode par le chlore dans les iodures, du chlore par l'iode dans les chlorates.

5° La réaction réciproque de deux composés avec échange mutuel d'un élément ou d'un radical composé.

$$AB + DC = AD + BC.$$

Cette forme est la plus générale, et dans beaucoup de cas on peut y ramener les précédentes.

Ainsi la combinaison directe du chlore avec l'hydrogène peut ou doit se formuler

$$Cl^2 + H^2 = ClH + ClH$$

Une molécule de chlore échange un atome de chlore contre un atome d'hydrogène, et réciproquement.

La décomposition du cyanure d'argent par la chaleur est susceptible d'être envisagée comme le résultat de l'action réciproque de deux molécules de ce sel.

$$CyAg + CyAg = Cy^2 + Ag^2.$$

Enfin, lorsque le sodium mis en présence de l'eau dégage de l'hydrogène et engendre de l'hydrate de sodium, le résultat final est la conséquence de deux doubles décompositions.

$$\begin{array}{l} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + NaNa = \left.\begin{matrix} Na \\ H \end{matrix}\right\} O + HNa \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + HNa = \left.\begin{matrix} Na \\ H \end{matrix}\right\} O + HH \\ \hline 2H^2O + Na^2 = 2(NaHO) + H^2. \end{array}$$

Le composé HNa ou hydrure de sodium est un terme de passage qui se détruit à mesure qu'il se forme.

On voit que cette manière d'interpréter l'union, la séparation et le déplacement est fondée sur cette considération que la plupart des éléments et des radicaux libres sont moléculaires et non atomiques.

On donne plus particulièrement le nom de combustion ou

d'oxydation aux phénomènes où intervient l'oxygène libre, ou celui que fournissent facilement certains corps oxygénés peu stables, appelés oxydants. Il n'y a donc pas seulement oxydation lorsque l'oxygène se fixe sur un élément ou un composé, mais encore lorsque cet agent a pour effet d'enlever un élément ou un groupe d'éléments qui entrent dans la constitution d'un composé.

L'oxydation est directe lorsqu'elle est provoquée par l'oxygène libre, indirecte si elle ne se produit que sous l'influence de l'oxygène naissant.

Par réduction, on peut entendre l'élimination de l'oxygène d'un composé oxygéné ; on réduit les oxydes métalliques par l'hydrogène et le carbone. Cette expression prend souvent une extension plus grande et s'applique au cas où il y a fixation d'hydrogène.

Exemples.

Réduction de l'indigotine bleue en indigo blanc.

Nous venons d'esquisser en quelques pages les principales lois qui président aux combinaisons des corps entre eux, en adoptant franchement les idées nouvelles nées des progrès incessants de la chimie. Il nous reste une tâche à remplir, c'est d'indiquer d'après quelles règles on doit former les noms des corps.

L'ancienne nomenclature de Lavoisier et de Guyton de Morveau a rendu d'immenses services ; elle était remarquablement adaptée aux besoins des idées que l'on se faisait alors sur la constitution des corps, mais aujourd'hui elle ne cadre plus entièrement avec la théorie. Comme néanmoins il n'en existe pas encore d'autre, nous devons chercher à la rattacher à ce qui a été dit plus haut.

Les éléments et les radicaux composés reçoivent des noms arbitraires qui, pour ces derniers, rappellent souvent un des

éléments constituants. Les terminaisons *yle, ène, ium* sont assez fréquemment usitées pour les radicaux.

Exemples.

Ethyle, méthyle, sulfuryle, phosphoryle, éthylène, propylène, butylène, ammonium, stibméthylium, etc.

Les combinaisons d'un radical simple ou composé avec un métalloïde autre que l'oxygène se désignent en réunissant le nom du métalloïde terminé en *ure* et celui du radical.

Ainsi on dit : sulfure de cuivre, chlorure de fer, azoture de titane, carbure de manganèse, bromure d'éthylène.

Les combinaisons binaires dont un des éléments est l'oxygène sont appelées des oxydes. On dit : oxyde de cuivre, oxyde d'éthyle, oxyde d'azote.

Il arrive souvent qu'un radical forme plusieurs chlorures, plusieurs oxydes, etc. On les distingue alors par les propositions *sous*, *proto*, *sesqui*, *bi*, *tri*, etc., qui rappellent le degré d'oxydation ou de chloruration, ou de sulfuration. Ainsi sous-oxyde de plomb, protoxyde de plomb, bioxyde de plomb désignent des composés de plomb et d'oxygène dans lesquels la proportion d'oxygène augmente de l'un à l'autre.

Les oxydes peuvent être généralement dérivés du type eau $H_{/}^{2}O_{//}$ simple ou condensé, par la substitution d'un radical à la totalité de l'hydrogène. Si la moitié seulement de l'hydrogène est remplacée par une quantité équivalente de radical, on a les hydrates d'oxydes (MHO). Les mêmes remarques sont applicables aux sulfures $M^{2}{}_{/}S_{//}$ et aux sulfhydrates de sulfure $(MH)S_{//}$ qui dérivent du type $H^{2}S_{//}$.

Les composés susceptibles de réagir sur certains oxydes ou hydrates d'oxydes métalliques tels que l'oxyde de potassium ou l'hydrate d'oxyde de potassium, sont des acides. S'ils sont solubles, ils ont généralement une saveur aigre et rougissent la teinture bleue de tournesol. On appelle *bases*

les oxydes métalliques susceptibles d'entrer en réaction avec les acides ; lorsqu'elles sont solubles, elles ont une saveur alcaline et ramènent au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide.

Les acides connus jusqu'à présent peuvent être rangés dans les catégories suivantes :

1° Hydracides ou dérivés du type acide chlorhydrique ClH simple ou condensé, par la substitution d'un radical au chlore. Leur nom se forme de celui du radical suivi du mot hydrique et précédé de la désignation générique d'acide. On les subdivise d'après l'atomicité du radical.

Les principaux hydracides monoatomiques sont les acides chlorhydrique (ClH), bromhydrique (BrH), iodhydrique (IH), fluorhydrique (FlH), cyanhydrique (CAz)H.

Parmi les hydracides diatomiques nous devons mentionner les acides sulfhydrique $H^2S_{''}$, sélénhydrique $H^2Se_{''}$, tellurhydrique $H^2Te_{''}$, silicofluorhydrique $(SiFl^6)_{''}H^2$.

Les réactions de ces corps sur les oxydes ou hydrates d'oxydes métalliques se résument par les équations suivantes :

$$2(R_{'}H_{'}) + M^2O_{''} = 2(RM) + H^2O \quad (2ClH + Ag^2O = 2ClAg + H^2O)$$
$$R_{'}H_{'} + (MH)O_{''} = RM + H^2O \quad (ClH + KHO = ClK + H^2O)$$
$$R_{''}H_{'}^2 + M^2O = R_{''}M^2 + H^2O \quad (SH^2 + Ag^2O = SAg^2 + H^2O)$$
$$R_{''}H^2 + 2(MHO) = R_{''}M^2 + 2H^2O \quad (SH^2 + 2(KH)O = SK^2 + 2H^2O)$$
$$R_{''}H^2 + (MH)O = R_{''}MH + H^2O \quad (SH^2 + (KH)O = SKH + H^2O)$$
$$R_{''}H^2 + (MH)O + (NH)O = R_{''}MN + 2H^2O \quad (SH^2 + (KH)O + (NaH)O = \ldots \ldots SKNa + 2H^2O)$$

Les dérivés résultant de ces réactions rentrent, comme on le voit facilement, dans la nomenclature des composés binaires telle qu'elle a été établie plus haut. Ce sont des chlorures, des bromures, des sulfures, des sulfhydrates de sulfures, des fluorures, des cyanures ; ils appartiennent aux mêmes types que les acides générateurs.

2° Oxacides ou acides oxygénés. On les subdivise en oxacides anhydres et oxacides hydratés.

a. Oxacides anhydres.

Ils dérivent du type eau H^2O simple ou condensé, par la substitution d'un radical à tout l'hydrogène. Si les radicaux dont on est conduit à admettre l'existence dans les acides avaient tous un nom propre, on formerait le nom de l'acide en terminant celui du radical en *ique* avec la désignation anhydre.

Exemples.

Radical acétyle $(C^2H^3O)_{\prime}$ ..... $\left\{ \begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix} \right\} O$

Acide acétique anhydre.

Radical sulfuryle $(SO^2)_{\prime\prime}$..... $\left\{ \begin{matrix} (SO^2)_{\prime\prime} \\ (SO^2)_{\prime\prime} \end{matrix} \right\} O^2$

Acide sulfurique anhydre.

Radical benzoïle $(C^7H^5O)_{\prime}$..... $\left\{ \begin{matrix} C^7H^5O \\ C^7H^5O \end{matrix} \right\} O$

Acide benzoïque anhydre.

Cette règle est généralement en usage en chimie organique.

Pour les anhydrides minéraux, le radical est simple ou composé d'un élément uni à l'oxygène ; dans l'un et l'autre cas, le corps envisagé en dehors de toute préoccupation théorique est binaire et formé d'un seul élément uni à l'oxygène. On compose son nom en faisant suivre le mot acide du nom de cet élément terminé en *ique* avec la désignation anhydre :

Acides carbonique, phosphorique, arsénique anhydres.

Lorsqu'un même corps simple forme deux composés oxygénés acides, on affecte l'un, le plus riche en oxygène, de la terminaison *ique*, et l'autre, le moins riche en oxygène, de la terminaison *eux*.

Acides $\left\{ \begin{matrix} \text{phosphorique anhydre} & Ph^2O^5 \\ \text{phosphoreux anhydre.} & Ph^2O^3. \end{matrix} \right.$

S'il y en a plus de deux, on fait intervenir les prépositions *hyper* et *hypo* (plus et moins).

Ainsi les cinq acides du chlore se nomment :

Acides hyperchlorique (Cl^2O^7), chlorique (Cl^2O^5), hypochlorique (Cl^2O^4), chloreux (Cl^2O^3), hypochloreux (Cl^2O).

Dans la notation typique ces corps s'écriraient :

$$\left.\begin{matrix}(PhO)_{\prime\prime\prime}\\(PhO)_{\prime\prime\prime}\end{matrix}\right\}O^3 \qquad \left.\begin{matrix}Ph_{\prime\prime\prime}\\Ph_{\prime\prime\prime}\end{matrix}\right\}O^3$$

$$\left.\begin{matrix}(ClO^3)_{\prime}\\(ClO^3)_{\prime}\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}(ClO^2)_{\prime}\\(ClO^2)_{\prime}\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}(ClO^2)_{\prime}\\(ClO)_{\prime}\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}(ClO)_{\prime}\\(ClO)_{\prime}\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}Cl_{\prime}\\Cl_{\prime}\end{matrix}\right\}O$$

b. Oxacides hydratés. Ils dérivent du type eau par la substitution d'un radical à la moitié de l'hydrogène seulement.

Leur nom se forme comme tout à l'heure, avec cette différence qu'on remplace le mot anhydre par hydraté.

$$\text{Acides}\left\{\begin{array}{ll}\text{phosphorique hydraté} & \left.\begin{matrix}(PhO)_{\prime\prime\prime}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3\\ \text{sulfurique hydraté...} & \left.\begin{matrix}(SO^2)_{\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2\\ \text{azotique hydraté.....} & \left.\begin{matrix}(AzO^2)_{\prime}\\H\end{matrix}\right\}O\end{array}\right.$$

L'action des oxacides anhydres ou hydratés sur les oxydes ou hydrates d'oxydes se représente par des équations telles que les suivantes :

$$\left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}O + M^2O = \ldots \left.\begin{matrix}R\\M\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}R\\M\end{matrix}\right\}O$$

$$\left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}O + 2(MHO) = 2\left(\left.\begin{matrix}R\\M\end{matrix}\right\}O\right) + H^2O$$

$$2\left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}O + M^2O = \ldots 2\left(\left.\begin{matrix}R\\M\end{matrix}\right\}O\right) + H^2O$$

$$\left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}O + MHO = \ldots \left.\begin{matrix}R\\M\end{matrix}\right\}O + H^2O.$$

On voit que le composé formé, qui porte le nom de sel, appartient au même type que l'acide ; c'est l'acide hydraté dont l'hydrogène est remplacé par un métal. Pour nommer ces corps, on supprime le nom générique d'acide, on change

la terminaison *ique* en *ate* ou *eux* en *ite*, et on fait suivre du nom du métal.

Ainsi le produit de l'action de l'acide sulfurique sur l'oxyde de sodium est appelé sulfate de sodium.

On dit de même hyperchlorate de potassium, hypochlorite de calcium, etc.

Dans les acides à radicaux diatomiques, on peut ne remplacer qu'un atome d'hydrogène par un métal, l'autre reste en place; on a ainsi des sels acides. Si les deux atomes d'hydrogène encore disponibles sont échangés contre deux métaux différents, on forme des sels doubles. Sulfate double de potassium et de sodium :

$$\left.\begin{matrix}(SO^2)'' \\ NaK\end{matrix}\right\} O^2.$$

Les combinaisons des métaux entre eux sont appelées des *alliages*. On dit alliage de cuivre et d'étain, de plomb et de bismuth. Le nom d'*amalgame* s'applique plus particulièrement aux alliages qui contiennent du mercure.

Amalgame de sodium (combinaison de mercure et de sodium).

Les alliages ne sont souvent que de simples mélanges.

En chimie organique, qui comprend l'étude des composés si variés et si complexes du carbone, le plus grand désordre règne encore dans la nomenclature. Les noms des corps ont été formés sans aucune règle fixe, au fur et à mesure de leur découverte.

On connaît cependant maintenant un grand nombre de substances qui, dans leur mode de génération, leur constitution et leur manière d'agir, obéissent à certaines lois générales ; on a donc pu les assujettir à des règles fixes de nomenclature.

Nous trouvons en première ligne les nombreux radicaux dont quelques-uns ont pu être isolés. Les radicaux libres sont généralement moléculaires et produits par l'union de

deux atomes. Ils dérivent de H^2 par la substitution du radical à tout l'hydrogène du type. Par leurs caractères chimiques ils se rapprochent ou des métaux proprement dits :

$$\left(\overbrace{C^2H^5}^{\text{Éthyle}} \qquad \overbrace{CH^3}^{\text{Méthyle}} \qquad \overbrace{(C^2H^4)''}^{\text{Éthylène}} \right)$$

Ce sont les radicaux d'alcool ; ou des radicaux d'acide de la chimie minérale :

$$\left(\overbrace{C^2H^3O}^{\text{Acétyle}} \qquad \overbrace{C^7H^5O}^{\text{Benzoïle}} \right)$$

Les premiers sont des hydrogènes carbonés, les seconds sont oxygénés.

2° Si la moitié seulement de l'hydrogène du type HH est remplacée par un radical, le composé est appelé hydrure.

Hydrure d'éthyle $(C^2H^5)H$. Hydrure d'acétyle $(C^2H^3O)H$.

Ces hydrures ne trouvent que très-peu d'analogues en chimie minérale. On donne plus particulièrement le nom d'aldéhydes aux hydrures des radicaux d'acides. Aldéhyde acétique, aldéhyde benzoïque.

3° Les dérivés du type acide chlorhydrique simple ou condensé, ou des types secondaires bromhydrique, iodhydrique, fluorhydrique, cyanhydrique, etc., par la substitution d'un radical organique à l'hydrogène. Ils s'appellent chlorures, bromures, iodures, etc.

Ainsi on dit chlorure d'éthyle ou d'éthylène, chlorure d'acétyle, iodure de benzoïle. Lorsqu'il s'agit d'un radical d'alcool, on dit souvent aussi éther chlorhydrique, éther iodhydrique, etc. Ainsi éther méthylchlorhydrique.

4° Les dérivés du type eau H^2O sont primaires lorsque la moitié seulement de l'hydrogène est remplacée par le radical, secondaires si c'est la totalité.

Les radicaux hydrogènes carbonés donnent généralement des dérivés primaires neutres que l'on nomme des alcools. Le reste de l'hydrogène peut facilement y être remplacé par

voie de double échange, par un radical d'acide, d'où résulte un éther composé.

Exemple.

$$\left.\begin{matrix}(CH^3)_{\prime} \\ H\end{matrix}\right\} O \text{ alcool méthylique.}$$

$$\left.\begin{matrix}(CH^3) \\ (C^2H^3O)_{\prime}\end{matrix}\right\} O \text{ éther méthylacétique.}$$

Les alcools à radicaux diatomiques sont appelés des glycols.

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)_{\prime\prime} \\ H^2\end{matrix}\right\} \text{glycol éthylénique.}$$

Leurs éthers composés sont de la forme

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)_{\prime\prime} \\ R^2\end{matrix}\right\} O^2 \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix}(C^2H^4)_{\prime\prime} \\ RH\end{matrix}\right\} O^2 \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix}(C^2H^4)_{\prime\prime} \\ RR\alpha\end{matrix}\right\} O^2.$$

La glycérine est un alcool triatomique. Les éthers composés de la glycérine portent le nom de glycérides et se désignent par le nom de l'acide terminé en *ine*.

$$\left.\begin{matrix}(C^3H^5)_{\prime\prime\prime} \\ H^3\end{matrix}\right\} O^3 \text{ glycérine} \qquad \left.\begin{matrix}(C^3H^{5\prime\prime}) \\ C^{18}H^{35}O \\ H^2\end{matrix}\right\} O^3 \text{ monostéarine}$$

$$\left.\begin{matrix}(C^3H^5)_{\prime\prime\prime} \\ (C^{18}H^{35}O)^2 \\ H\end{matrix}\right\} O^3 \text{ distéarine.}$$

$$\left.\begin{matrix}(C^3H^5)_{\prime\prime\prime} \\ (C^{18}H^{35}O)^3\end{matrix}\right\} O^3 \text{ tristéarine.}$$

Les radicaux d'alcools polyatomiques engendrent assez volontiers des types mixtes. Ainsi :

$$(C^2H^4)_{\prime\prime} \left\{\begin{matrix} H \\ \cancel{H} \\ \cancel{H} \quad Cl\end{matrix}\right\} = \text{glycol monochlorhydrique.}$$

$$(C^3H^5)_{\prime\prime\prime} \left\{\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \\ \cancel{H} \quad Cl\end{matrix}\right\} O^2 = \text{monochlorhydrine.}$$

$$(C^3H^5)_{\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H^2 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} HO \\ \\ Cl^2 \end{matrix} = \text{dichlorhydrine.}$$

Les dérivés secondaires des radicaux d'alcool sont appelés éthers simples ou oxydes.

$$\text{Ainsi } \left.\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right\} O \text{ éther méthylique ou oxyde de méthyle.}$$

Les radicaux oxygénés engendrent généralement des acides hydratés par leurs dérivés primaires, et des acides anhydres par leurs dérivés secondaires. Le propre de ces corps est de faire facilement échange de la moitié du radical ou de l'hydrogène qui en tient la place avec un métal ou un radical d'alcool.

Les acides hydratés à radicaux polyatomiques sont le plus souvent polybasiques, c'est-à-dire qu'ils peuvent échanger la totalité de l'hydrogène disponible contre une quantité équivalente de métal.

$$\left.\begin{matrix} (C^4H^4O^4)_{\prime\prime} \\ H^2 \end{matrix}\right\} \text{acide tartrique.} \qquad \left.\begin{matrix} (C^4H^4O^4)_{\prime\prime} \\ M^2 \end{matrix}\right\} O^2 \text{ tartrates.}$$

Mais un acide peut être diatomique et monobasique à la fois. Ainsi l'acide glycolique,

$$\left.\begin{matrix} C^2H^2O \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 \text{ donne des glycolates saturés de formule}$$
$$\left.\begin{matrix} C^2H^2O \\ MH \end{matrix}\right\} O^2.$$

5° Les radicaux organiques, en se substituant à l'hydrogène de l'ammoniaque, fournissent des azotures primaires, secondaires ou tertiaires, suivant le degré de substitution.

Les azotures à radicaux d'alcool conservent la propriété de l'ammoniaque de s'unir aux hydracides et aux oxacides hydratés; on les appelle des amines. Ainsi on dira éthylamine ($Az_{\prime\prime\prime}(C^2H^5)H^2$), diéthylamine ($Az_{\prime\prime\prime}(C^2H^5)^2H$), triéthylamine, $Az_{\prime\prime\prime}(C^2H^5)^3$).

Les diamines et les triamines représentent le type ammoniaque deux ou trois fois condensé.

Les amides sont les azotures neutres à radicaux d'acides, acétamide $Az_{'''}(C^2H^3O)H^2$, diacétamide $Az_{'''}(C^2H^3O)^2H$, triacétamide $Az_{'''}(C^2H^3O)^3$.

Les composés organiques dont la constitution est bien définie se classent ainsi naturellement d'après leurs fonctions chimiques.

Deux ou plusieurs corps qui jouent le même rôle et appartiennent au même type, sont dits *isologues;* ils sont de plus *homologues*, s'ils ne diffèrent entre eux que par unnombre entier de fois CH^2, en plus ou en moins. Ainsi les alcools méthylique CH^4O et éthylique C^2H^6O sont homologues et isologues, tandis que les acides acétique $C^2H^4O^2$ et benzoïque $C^7H^6O^2$ sont seulement isologues.

Les composés organiques formaient, il n'y a pas plus de dix ans, une classe à part.

L'impossibilité, admise pendant longtemps, de les reproduire artificiellement par l'union de leurs éléments constitutifs, avait fait penser que les forces dites vitales étaient seules capables de les engendrer.

Il y avait donc, semblait-il, une barrière infranchissable entre la chimie minérale, où tout se fait par synthèse comme par analyse, et la chimie organique, où les affinités ordinaires paraissaient inaptes à présider à l'union du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote.

Dans ces derniers temps on est parvenu à rompre ces obstacles. Grâce surtout aux efforts de M. Berthelot, on a pu, avec le seul secours des forces chimiques, reproduire artificiellement un grand nombre de substances prises parmi celles qu'élaborent directement les plantes et les animaux, ou celles qui dérivent des principes immédiats par des réactions connues.

La question de la synthèse organique a une grande valeur même au point de vue industriel. Le fabricant peut

prévoir dès à présent que, dans un avenir donné, il formera directement les précieuses matières colorantes qu'il doit encore, en partie du moins, emprunter aux plantes et aux animaux.

Déjà le goudron de houille est devenu une riche mine de corps colorés remarquables par la beauté de leurs nuances. Il est évident, d'après les succès réalisés, que l'industrie des toiles peintes et de la teinture est actuellement dans une ère remarquable de transformation et d'avancement. Elle se modifie en se simplifiant, ce qui constitue le meilleur caractère du vrai progrès, et c'est bien à la science pure et à ses découvertes d'abord désintéressées qu'elle le doit.

Dans les considérations générales qui précèdent, nous avons envisagé les corps dans leurs rapports mutuels, au point de vue chimique des combinaisons et des décompositions qu'ils sont susceptibles de subir ; ou, en d'autres termes, des modifications permanentes de leurs qualités essentielles. Les transformations passagères qu'ils éprouvent dans leur conflit avec les forces physiques et les agents impondérables, sont du domaine de la physique.

Nous ne parlerons ici que des phénomènes lumineux qui touchent plus particulièrement au sujet que nous traitons, afin de bien préciser l'essence de ces manifestations et l'influence qu'exercent sur elles les corps matériels.

Les couleurs que le fabricant dépose ou forme sur la fibre textile ne sont pas des générateurs ou des sources de lumière, elles ne nous apparaissent avec leur nuance propre qu'à la suite de leur action particulière sur les rayons émanés du soleil ou des étoiles fixes, ou de toute autre lumière artificielle.

L'impression lumineuse produite sur la rétine et transmise par le nerf optique au cerveau qui la traduit en sensation, est la conséquence d'un mouvement vibratoire particulier des molécules d'un milieu impondérable, éminemment fluide, répandu partout, dans le vide planétaire comme dans les espaces intermoléculaires de la matière pondérable.

Ce milieu est appelé l'*éther*.

Soit P (*fig.* 1) une particule d'éther. Dès l'instant où elle entre en vibration elle devient source de lumière. Le mouvement vibratoire (non la molécule) se transmet, si rien ne vient l'entraver, suivant des sphères concentriques de rayons de plus en plus grands. Il résulte de là que son intensité décroît proportionnellement aux surfaces de ces sphères, ou au carré de la distance. La vitesse de translation du mouvement vibratoire est très-grande; elle a été évaluée à V=70 948 lieues de 25 au degré par seconde, et comme elle est uniforme, au bout du temps T compté à partir du début de la première vibration de P, le mouvement aura atteint toutes les molécules placées sur la surface d'une sphère de rayon égal à VT. Nous pouvons envisager chacune de ces molécules a, a', a'' comme centre d'action ou source lumineuse, de sorte qu'après un nouveau temps t le mouvement se sera transmis aux molécules placées sur les sphères de rayons égaux à Vt, et tracées des points a, a', a'' comme centres, ou à une sphère unique de rayon V (T + t) tracée du point P comme centre. Il est donc indifférent, dans l'analyse du phénomène de propagation, de considérer toujours un seul et même centre lumineux ou de le remplacer, à un moment donné, par plusieurs centres dérivés (principe d'Huygens).

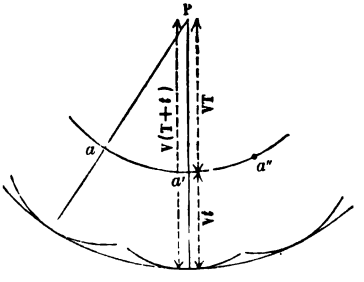


Fig. 1.

On voit que d'un point à un autre la lumière se propage en ligne droite; c'est le rayon de la sphère qui va du point lumineux initial ou dérivé au point éclairé placé sur la surface de la sphère; c'est ce que l'on nomme le rayon lumineux.

Nature de la vibration. — La molécule éthérée exécute

des mouvements égaux de va-et-vient d'un côté et de l'autre de sa position d'équilibre, et parcourt dans un temps très-court une trajectoire d'une dimension si petite qu'elle échappe à nos moyens de mesure. Le plan de cette trajectoire est perpendiculaire à la direction suivant laquelle la lumière se transmet, par conséquent aussi au rayon lumineux. Ainsi la lumière se propageant aux molécules situées sur la droite AB (*fig.* 2), celles-ci exécuteront des oscillations suivant des lignes $a'aa''$, $b'bb''$.

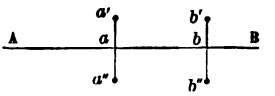


Fig. 2.

Soit d la durée d'une vibration (temps que la molécule a met à aller de a en a', de a' en a, de a en a'' et de a'' en a), au bout du temps d compté à partir du commencement de la première oscillation de P (*fig.* 3), le mouvement a atteint toutes les molécules d'une sphère tracée de P comme centre avec Vd comme rayon ; elles vont commencer leur première vibration, tandis que P l'a terminée, et de P en a les molécules sont d'autant plus loin de l'avoir achevée, qu'elles sont plus éloignées de P. Leur position actuelle par rapport au rayon peut se représenter par la ligne sinueuse P$xyza$.

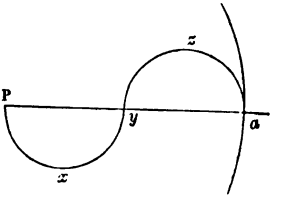


Fig. 3.

Au bout d'un nouveau temps d, les molécules de P en a se retrouveront dans la même position, avec cette différence qu'elles auront exécuté tout ou partie de leur seconde oscillation ; de plus, cet état sera aussi celui des molécules comprises entre a et a', aa' étant égal à Pa, mais celles-ci seront en train de faire leur première vibration.

Si l'on fait glisser la ligne sinueuse $ax'y'z'a'$ (*fig.* 4) sur la première P$xyza$, elles se superposent. Il est facile de voir qu'après un temps quelconque le rayon lumineux peut être partagé, à partir de P, en portions de longueurs égales à Pa,

et telles que les diverses molécules comptées à égales distances des extrémités prises du côté de P sont dans le même état. Il va sans dire que ce n'est qué pour des temps qui sont

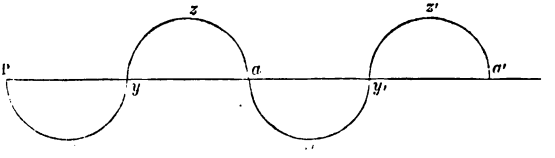


Fig. 4.

des multiples entiers de d que la ligne sinueuse passe par les points de division ainsi établis.

La longueur Pa est appelée longueur d'onde, on la représente par $\lambda = Vd$. Les surfaces des sphères successives comprenant toutes les molécules d'éther qui sont dans le même état et au même numéro de vibration sont des ondes.

Si la source lumineuse est très-éloignée, une portion limitée d'une onde peut être considérée comme plane. Elle se propage suivant une direction perpendiculaire à son plan ; c'est la direction du rayon lumineux.

Tout ce que nous venons de dire jusqu'à présent ne s'applique qu'à la marche de la lumière dans un milieu continu et homogène. Considérons maintenant deux milieux homogènes de densités différentes, tels que l'air et l'eau, séparés par une surface plane et traversés par un flux lumineux.

Au moment de son passage de l'air dans l'eau, la lumière éprouve dans sa marche deux genres de modifications importantes.

Elle est en partie renvoyée ou réfléchie dans le premier milieu, et en partie transmise à travers le second, mais après avoir subi une déviation brusque appelée réfraction. Ces deux phénomènes obéissent, on le sait, à des lois rigoureuses, mathématiques, mais très-simples. 1° Le rayon incident (direction de l'onde incidente), le rayon réfléchi (direction de l'onde réfléchie) et la normale menée du point d'incidence à la sur-

face de séparation sont dans un même plan, et de plus, les angles des deux rayons avec la normale sont égaux.

2° Le rayon incident, le rayon réfracté (direction de l'onde réfractée) et la normale menée du point d'incidence à la surface de séparation sont également dans un même plan. Les angles des rayons incidents et réfractés avec la normale ne sont pas égaux; mais quelle que soit l'incidence, le rapport des sinus de ces angles est constant pour deux mêmes milieux, et ce rapport est appelé indice de réfraction.

Le changement de marche de la lumière transmise est une conséquence directe et inévitable de la variation de vitesse qu'éprouve la lumière en passant d'un milieu dans un autre de densité différente. La théorie des ondulations conduit à supposer que plus le milieu est dense, plus petite est la vitesse de propagation. Cette conséquence a été vérifiée par M. Foucault par une expérience mémorable; il a prouvé directement que dans l'eau la vitesse est moindre que dans l'air.

En passant d'un milieu moins dense dans un autre plus dense, le rayon se rapproche de la normale; c'est l'inverse dans le cas contraire.

Les considérations géométriques suivantes montrent avec quelle simplicité les lois énoncées plus haut découlent de la théorie. (*fig.* 5).

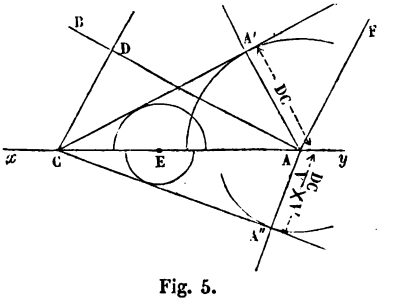


Fig. 5.

Soit une onde plane AB tombant obliquement sur la surface limite de l'air et de l'eau xy, et voyons ce qui se passera dans le plan du tableau qui coupe l'onde et la surface, suivant AB et xy. Pour plus de simplicité n'examinons que la portion AD de l'onde dont l'action se transmet à la ligne AC limitée par les rayons CD et AF.

Soient V et V′ les vitesses de la lumière dans l'air et dans l'eau, $V' < V$. Prenons chacun des points compris entre A et C, comme centres d'action, et cela à mesure qu'ils commencent à participer au mouvement. Lorsque ce mouvement aura atteint le point C, c'est-à-dire au bout du temps $\frac{DC}{V}$ compté à partir de la position initiale de l'onde AB, la molécule A aura déjà transmis son mouvement à des sphères de rayons $\frac{DC}{V} \times V = DC$ pour le milieu supérieur (l'air), et $\frac{DC}{V} \times V'$ pour le milieu inférieur (l'eau).

Les points intermédiaires tels que E auront transmis leur mouvement à des sphères de rayons d'autant plus petits qu'ils sont plus près de C.

Il est facile de démontrer géométriquement que les lignes menées de C dans le plan du tableau, tangentiellement aux deux sphères émanées de A, sont aussi tangentes à toutes les sphères intermédiaires. Ce qui est vrai pour le plan de la figure, l'est aussi pour toutes les sections parallèles; nos tangentes deviennent des plans tangents qui représentent l'onde réfléchie et l'onde réfractée. Ainsi l'onde primitive AD est transformée au temps $\frac{DC}{V}$ en deux autres, dont l'une CA′ rétrograde dans le premier milieu et dont l'autre CA″ se propage dans l'eau.

Les lois énoncées plus haut se déduisent aussi facilement, par de simples considérations géométriques. Il est encore aisé de voir que l'indice de réfraction est égal au rapport des vitesses $\frac{V}{V'}$ de la lumière dans l'air et dans l'eau.

Les phénomènes de la réfraction se présentent avec le caractère de simplicité que nous venons d'indiquer lorsque la lumière est le résultat d'un seul genre de mouvement, caractérisé par une durée de vibration déterminée; mais tel n'est

pas le cas de la lumière émanée des diverses sources dont nous disposons, et notamment du soleil. Celle-ci est la résultante d'un grand nombre de lumières distinctes dont le caractère différentiel principal réside dans la durée de la vibration, et par conséquent dans la longueur d'onde.

Un rayon de lumière émanée du soleil est composé d'une foule de mouvements ondulatoires à longueurs d'ondes distinctes, se propageant dans le vide avec la même vitesse et suivant la même direction, sans se gêner mutuellement.

Chacun de ces mouvements élémentaires subit, dans son passage d'un milieu dans un autre, une altération spéciale dans la vitesse de sa marche, d'où résulte une déviation d'autant plus grande que la vitesse est plus affaiblie. (Dans le cas de l'incidence normale, il n'y a déviation pour aucune des lumières composantes.) Ces mouvements élémentaires qui marchaient simultanément en suivant un rayon unique, s'écartent à partir du point d'incidence et suivent des rayons isolés divergents. Chacun d'eux pris isolément provoque dans l'œil une impression distincte qui va, en les prenant par ordre de déviabilité ou de réfrangibilité, du rouge au violet, en passant par l'orangé, le jaune, le vert, le bleu, l'indigo; tandis que réunis ils formaient du blanc.

L'appareil qui permet le mieux d'étudier et de prouver la nature composée de la lumière porte le nom de prisme. Il est formé d'un milieu transparent, solide et très-dense, le verre, terminé par deux surfaces planes qui se coupent suivant une arête qui est le sommet du prisme (*fig.* 6).

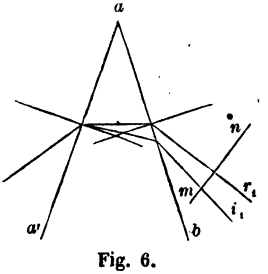


Fig. 6.

En appliquant les lois de la réfraction, il est facile de voir qu'un rayon incident tombant obliquement sur la face *aa'* se dévie une fois à son passage de l'air dans le verre, et une seconde fois dans le même sens à son passage du verre dans l'air par *ab*. Cette

seconde déviation exagère la première. De plus, si le rayon est composé, il sera partagé en un faisceau divergent de rayons diversement colorés, et cette divergence sera augmentée par la seconde réfraction.

Soit un prisme à arête verticale, au lieu d'un seul rayon de lumière blanche, envisageons une bande mince de rayons superposés parallèlement à cette arête, comme on peut l'obtenir en laissant passer la lumière solaire à travers une fente mince verticale. Cette bande lumineuse, à son émergence par la face *ab*, sera changée en une série continue de bandes divergentes, de sorte qu'un écran en papier blanc placé en *mn* perpendiculairement à leur direction offrira un long ruban perpendiculaire à l'arête et d'une hauteur égale à celle de la fente, éclairé de toutes les lumières déjà nommées, depuis le rouge, qui est la plus rapprochée de l'arête, jusqu'au violet.

Cette apparence porte en optique le nom de *spectre*.

En coupant une fente verticale dans l'écran, à l'endroit qui reçoit une des couleurs, la lumière correspondante pourra-là traverser et sera isolée des autres ; par son passage à travers un second prisme, elle sera déviée d'après les lois générales de la réfraction, mais elle ne sera plus divisée en parties d'inégale réfrangibilité ; cette lumière est donc homogène et produite par un mouvement vibratoire unique.

La durée d'une vibration, et par conséquent la longueur d'onde correspondante, sont d'autant plus petites que la lumière est plus réfrangible.

Voici les valeurs des longueurs d'ondes et du nombre des vibrations exécutées en une seconde pour les milieux des bandes différemment colorées du spectre.

Ces mesures ont été prises par Fresnel par un procédé que nous ne pouvons décrire ici.

COULEURS	LONGUEURS d'ondes dans l'air en millimètr.	NOMBRES des vibrations en 1" éval. en billions.
Violet.....	0mm,000423	735
Indigo.....	0mm,000449	691
Bleu.....	0mm,000475	653
Vert.....	0mm,000511	607
Jaune.....	0mm,000551	563
Orangé.....	0mm,000583	532
Rouge.....	0mm,000645	500

Le spectre solaire obtenu par le procédé précédent se compose de sept parties très-distinctes et que l'œil sépare aisément, mais la partie de la bande qui offre l'apparence du violet et dont la largeur varie avec l'éloignement de l'écran se compose en réalité de différentes espèces de violet, douées de réfrangibilités plus ou moins grandes et dont les nuances ne peuvent être confondues.

Il en est de même pour les autres bandes. Cependant notre œil n'est pas un instrument parfait, et de même que l'oreille est impuissante à séparer deux sons dont le rapport de vibrations occasionnelles est plus près de l'unité que $\frac{81}{80}$ (côma), de même la rétine ne peut distinguer deux lumières dont les réfrangibilités ou les durées de vibrations sont trop rapprochées.

La partie violette du spectre nous apparaît donc comme une bande continue avec des dégradations de teintes insensibles, et elle passe au bleu sans transition brusque. Les divisions que nous pouvons établir dans le spectre sont donc arbitraires, et le nombre dépend de la sensibilité de nos organes.

Il existe cependant, pour fixer dans le spectre solaire autant de points de repère qu'on peut en désirer, une méthode d'une précision mathématique, indépendante de notre plus ou moins grande aptitude à distinguer deux nuances voisines. Cette méthode est fondée sur l'observation des raies obscures de Frauenhoffer.

Lorsqu'on étudie le spectre d'une fente linéaire éclairée par le soleil, avec une bonne lunette, on aperçoit un grand nombre de raies (Frauenhoffer en a compté 600) verticales obscures, disséminées dans toutes les couleurs, ne présentant aucune loi dans leur répartition et leur largeur. Les unes sont fort déliées, les autres sont plus larges et plus sombres, et souvent la juxtaposition de plusieurs d'entre elles constitue des groupes plus apparents que les autres. Leurs positions dans le spectre sont constantes. Frauenhoffer a donné une des lettres de l'alphabet, depuis A jusqu'à G, aux raies et groupes de raies qui se distinguent le mieux et peuvent le plus facilement être retrouvées.

Cette discontinuité du spectre solaire prouve que certaines couleurs manquent dans les rayons envoyés par le soleil; il en est de même pour les étoiles fixes. Le spectre de l'arc voltaïque formé entre deux cones de charbon, celui de la lumière de Drummond, et en général des corps solides ou liquides incandescents, contiennent toutes les lumières simples possibles, depuis le rouge jusqu'au violet, et n'offrent aucune apparence de discontinuité.

La multiplicité et l'irrégularité de position des raies obscures a rendu très-difficile la découverte de leur cause; aussi pendant longtemps s'est-on contenté de les décrire et de mesurer leur situation.

MM. Kirchhoff et Bunsen ont résolu récemment le problème en établissant nettement une relation entre la situation des raies et la nature des corps qui produisent la lumière.

Soit une fente verticale pratiquée à l'une des extrémités d'un tube creux horizontal; plaçons à l'autre bout un prisme vertical convenablement orienté; éclairons la fente par la flamme pâle d'un bec de Bunsen (gaz de l'éclairage mélangé à une proportion convenable d'air), et recevons le spectre dans une lunette placée du côté opposé du prisme; enfin appliquons l'œil contre l'oculaire de la lunette; nous verrons

un spectre étalé sous forme de bande large horizontale, de hauteur égale à celle de la fente, mais il sera très-sombre et peu accusé, en raison de la faible intensité de la lumière.

Introduisons dans cette flamme pâle, mais très-chaude, un fil mince de platine saupoudré de sel marin (chlorure de sodium), ou de tout autre sel de sodium ; immédiatement jaillit une raie jaune verticale très-brillante, qui persiste tant qu'il reste des vapeurs sodiques dans la flamme. Elle a une position invariable et correspond exactement à l'une des raies obscures les plus visibles du spectre solaire, celle que Frauenhoffer désigne par la lettre D. Elle est formée de deux traits brillants, séparés par un intervalle obscur, comme la la raie D est composée de deux lignes sombres isolées par un trait brillant.

Le potassium et ses composés déterminent la production de deux bandes brillantes caractéristiques, l'une située dans le rouge coïncide avec la raie obscure A du spectre solaire, l'autre est dans le violet.

Avec le lithium nous avons une raie rouge distincte de celle du potassium et une raie jaune différente de celle du sodium.

Au strontium correspondent quatre raies rouges, une jaune et une bleue.

Le baryum et le calcium donnent des spectres plus complexes, mais tout aussi constants.

Ces phénomènes sont d'une sensibilité extrême ; non-seulement ils ont conduit à une méthode d'analyse qualitative très-remarquable qui ne laisse rien à désirer sous ce rapport, mais ils ont amené MM. Bunsen et Kirchhoff à la découverte de deux nouveaux métaux alcalins, le rubidium et le césium ; le premier est caractérisé par deux bandes rouges brillantes et deux bandes violettes moins prononcées, l'autre par deux raies bleues très-éclatantes et très-fines.

Enfin plus récemment M. Crookes observa dans le spectre formé par la flamme de Bunsen additionnée des boues des

chambres de plomb alimentées par certaines pyrites, une raie verte remarquable qui lui fit admettre l'existence d'un nouveau corps simple; il l'appela Thallium. M. Lamy parvint plus tard à isoler ce corps et lui reconnut les propriétés d'un métal.

La lampe Bunsen suffit pour les métaux dont les composés sont sensiblement volatils, pour les autres elle ne donne que des résultats négatifs ; il n'en est plus de même lorsqu'on fait éclater l'arc voltaïque entre divers métaux ; chacun en particulier donne des raies brillantes spéciales qui prouvent la généralité du phénomène ; mais elles sont en trop grand nombre (le fer en produit soixante et les autres métaux usuels n'en donnent pas beaucoup moins) pour servir utilement à l'analyse.

Ceci posé passons à une autre expérience qui va nous donner la clef de la production des raies obscures du spectre solaire et en même temps une idée de la constitution de cet astre.

Soit encore notre flamme pâle avec le sodium, mais plaçons derrière elle une boule métallique incandescente qui seule donnerait un spectre très-brillant et continu ; nous observerons ce spectre ; seulement au lieu d'être continu il offrira une raie obscure exactement correspondante à la raie jaune du sodium ou à la raie D du spectre solaire. Il résulte de là que la flamme qui donne un spectre sillonné de bandes brillantes, caractéristiques des métaux volatilisés qu'elle renferme, produit un second spectre avec des bandes obscures correspondantes ou un spectre interverti lorsqu'elle est traversée par une lumière venant d'une source plus intense.

Or le spectre de la lumière solaire nous montre précisément des raies obscures au lieu de bandes brillantes métalliques, d'où M. Kirchhoff conclut que ce spectre est interverti, qu'il est formé de lumière venue d'un noyau incandescent et transmise par l'atmosphère du soleil qui a absorbé les lumières qu'elle émettrait par elle-même, grâce

aux métaux qu'elle contient, si elle nous éclairait seule.

L'examen des raies de Frauenhoffer et de leur correspondance avec celle des métaux conduit donc à une analyse chimique de l'atmosphère du soleil, tout aussi certaine que celles que nous pouvons faire dans nos verres à pied, des substances terrestres.

Maintenant qu'il est bien établi par l'examen approfondi de la réfraction prismatique, que la lumière blanche se compose d'une foule de lumières distinctes pour l'impression visuelle, qu'on peut la décomposer et la recomposer à volonté, les phénomènes de coloration offerts par les corps nous apparaissent clairement comme le résultat d'une décomposition de la lumière blanche qui est privée d'une manière ou d'une autre d'une partie de ses éléments constitutifs.

Ce qui manque à une couleur pour qu'elle produise l'impression du blanc considéré comme lumière parfaite est appelé complément.

Deux couleurs sont dites complémentaires lorsque par leur superposition elles donnent du blanc. L'absence de lumière constitue le noir.

On comprend qu'en mélangeant les diverses nuances du spectre solaire en proportions qualitatives et quantitatives variables, en incorporant de plus dans les résultats de ces combinaisons des proportions croissantes de lumière blanche ou de noir, on arrive à produire des effets nombreux qui embrasseront tous les cas de nuances que l'œil est susceptible de saisir.

Mais de semblables considérations ne peuvent conduire à des résultats pratiques et à des règles de classement des couleurs variées offertes par les corps de la nature, qu'autant que l'on procède d'une manière rigoureuse et d'après des principes simples et bien arrêtés.

On doit à M. Chevreul pour la définition et la dénomination des couleurs, des recherches remarquables et une méthode d'une utilité incontestable pour l'art, l'industrie et

l'art industriel. L'exposé des travaux de l'éminent directeur des Gobelins trouve naturellement sa place ici.

« Tous les arts, dit-il, qui parlent aux yeux par des couleurs ne peuvent atteindre parfaitement leur but qu'à la condition de décrire avec netteté les couleurs qu'ils emploient, en rapportant chacune d'elles à des types fixes susceptibles d'être reproduits partout, soit qu'il s'agisse de prescrire les règles propres à obtenir des effets exactement définis, soit qu'il faille apprécier d'une manière précise les effets des produits que ces arts ont élaborés respectivement. Or je crois pouvoir affirmer qu'il est possible d'assujettir les couleurs à une nomenclature raisonnée, en les rapportant à des types classés d'après une méthode simple, accessible à l'intelligence de tous ceux qui s'occupent des couleurs, soit à un point de vue purement scientifique, soit à un point de vue d'application. »

M. Chevreul part des principes suivants :

Une matière colorée en rouge, en orangé, en jaune, en vert, en bleu, en violet ne peut être modifiée que de quatre manières dans l'emploi qu'on en fait en peinture et en teinture :

1° Par du blanc qui en l'éclaircissant en affaiblit l'intensité ;

2° Par du noir qui en l'assombrissant en diminue l'intensité spécifique ;

3° Par une certaine couleur qui en change la propriété spécifique sans la ternir ;

4° Par une certaine couleur qui en change la propriété spécifique en la ternissant, de sorte que si l'effet est maximum, il en résulte du noir ou du gris normal représenté par du noir mêlé de blanc.

M. Chevreul appelle : 1° tons d'une couleur, les différents degrés d'intensité dont cette couleur est susceptible, suivant que la matière qui la présente est pure ou simplement mélangée de blanc ou de noir ;

2° Gamme, l'ensemble des tons d'une même couleur ;

3° Gamme rabattue, la gamme dont les tons clairs comme les tons foncés sont ternis par du noir ;

4° Nuance d'une couleur, les modifications que cette couleur éprouve de l'addition d'une autre couleur qui la change sans la ternir.

Pour établir une classification rationnelle des couleurs, il commence par former soixante et douze types ou couleurs franches, qu'il dispose comme segments d'un cercle chromatique.

Il compose ces soixante-douze types en partant des trois couleurs que les artistes appellent simples, le rouge, le jaune et le bleu, et en les combinant ensuite deux à deux dans des proportions déterminées, il produit, y compris les trois premiers, les soixante-douze couleurs binaires dont, en allant du rouge au jaune, douze sont appelées rouge, rouge orange, orangé, orangé jaune, jaune, jaune vert, vert, vert bleu, bleu, bleu violet, violet et violet rouge. Les soixante autres forment des groupes de cinq intercalés entre les précédentes et que l'on désigne par le nom de l'une des douze premières avec un numéro d'ordre. Ainsi on a le rouge, le rouge 1, le rouge 2, le rouge 3, le rouge 4, le rouge 5, enfin le rouge orangé, et ainsi de suite.

La disposition des soixante-douze couleurs est telle qu'elles sont à égales distances l'une de l'autre, de sorte qu'en en prenant trois de suite, celle du milieu fournit ce qu'on appelle l'entre des deux extrêmes.

Avec chacun de ces soixante-douze types, M. Chevreul forme des gammes de vingt tons en mélangeant avec $^{1}/_{10}$ $^{2}/_{10}$ —— $^{9}/_{10}$ de blanc et de noir.

Ces gammes peuvent se disposer en bandes d'une même couleur, ou bien on forme avec les vingt tons de chaque couleur vingt cercles chromatiques comprenant chacun les soixante-douze tons correspondants des couleurs types.

En mélangeant chaque gamme avec $^1/_{10}$, $^2/_{10}$ —— $^9/_{10}$ de noir on obtient les gammes rabattues.

Une couleur sera maintenant nettement définie, 1° par l'indication du nom de la gamme à laquelle elle appartient, 2° par le numéro de son ton, 3° s'il y a lieu, par la fraction de noir qui la rabat.

Ainsi le vert d'herbe se définit :

Jaune vert 1 10me ton $\frac{4}{10}$ de rabattement.

Parce que parmi les nuances formées plus haut c'est avec le jaune vert type rabattu de $\frac{4}{10}$ de noir qu'il coïncide.

L'aigue-marine est :

Vert bleu 5 du 3me au 7me ton.

Le bleu moyen de cuve (sur laine) est :

Bleu 3 14me ton.

Il est évident qu'entre les 14 400 tons et tons rabattus engendrés par la méthode de M. Chevreul, il y a des intervalles sensibles entre lesquels une couleur donnée peut venir se placer ; on évalue alors en fractions la différence de celle-ci avec les deux tons les plus voisins.

Le mélange des trois couleurs simples, rouge, jaune et bleu, donne un des tons de la gamme du gris (blanc rabattu de noir), il doit en être de même en réunissant dans des proportions convenables une des couleurs simples avec une couleur binaire qui résulte du mélange des deux autres.

Ainsi :

Le rouge et le vert (jaune + bleu).
Le jaune et le violet (rouge + bleu).
Le bleu et l'orange (rouge + jaune).

sont complémentaires. On peut donc rabattre certaines couleurs en y introduisant non du noir, mais leurs complémentaires.

Nous avons vu comment les cercles chromatiques servent à définir les couleurs. Pour plus de détails à ce sujet nous renvoyons le lecteur à l'ouvrage même de l'éminent chimiste. (*Des couleurs et de leurs applications aux arts industriels à l'aide des cercles chromatiques*, par E. Chevreul, 1864.) On y trouvera les noms usuels des principales teintes exprimées en nombres fixes et certains.

Toutes les fois que l'on mélange des couleurs matérielles qui n'ont pas d'action chimique mutuelle, il se produit des effets qui rentrent dans les deux principes suivants.

Premier principe. — Si les matières colorées sont le rouge et le jaune ou appartiennent à deux couleurs intermédiaires, on aura une couleur franche qui sera l'orangé ou une couleur allant de l'orangé au rouge ou de l'orangé au jaune.

Si les matières colorées sont le jaune et le bleu, ou appartiennent à deux couleurs intermédiaires, on aura une couleur franche qui sera le vert, ou une couleur allant du vert au jaune, ou du vert au bleu.

Si les matières colorées sont le bleu et le rouge, ou appartiennent à deux couleurs intermédiaires, on aura une couleur franche qui sera le violet, ou une couleur allant du violet au bleu ou du violet au rouge.

Deuxième principe. — Si les matières colorées mélangées sont le rouge, le jaune et le bleu, il se produit du noir ou du gris.

a. Si la proportion des trois matières colorées est convenable, les couleurs sont neutralisées, le résultat est du noir ou du gris normal, c'est-à-dire du gris sans couleur sensible.

b. Dans le cas contraire, le résultat est du gris coloré par la couleur ou les deux couleurs dominantes.

Une fois que la place, dans le cercle, des matières colorées que l'on voudra mélanger sera connue, il sera aisé de savoir ce qu'elles donneront par leur mélange mutuel.

1° Le rouge et le jaune matériels mélangés ne donneront

une couleur plus ou moins orangée pure qu'autant qu'ils ne sortiront pas des limites du rouge et du jaune, types du premier cercle.

2° Dans le cas contraire, la couleur sera d'autant plus rabattue qu'il y aura plus de bleu dans le mélange.

3° Même résultat pour le jaune et le bleu. Si les matières colorées ne sont pas en dehors de ces couleurs inclusivement, on aura une couleur plus ou moins verte pure.

4° Dans le cas contraire, la couleur sera d'autant plus rabattue qu'il y aura plus de rouge.

5° Même résultat encore pour le bleu et le rouge. Si les matières qui les représentent sont comprises dans les limites du bleu et du rouge inclusivement, la couleur sera pure, un peu violetée, le violet ou le violet rouge.

6° Dans le cas contraire, la couleur sera d'autant plus rabattue qu'il y aura plus de jaune.

7° Les matières colorées sont complémentaires ; c'est-à-dire, si elles se trouvent diamétralement opposées dans le cercle, elles se neutralisent mutuellement, et si les couleurs en sont suffisamment intenses, le mélange donnera du noir ; si elles sont peu intenses, le mélange sera un gris normal.

La conséquence est en teinture, en peinture, etc., on fera du noir ou du gris normal en ajoutant, à une couleur quelconque, la complémentaire qui est donnée par le cercle.

8° Même résultat lorsqu'un corps blanc, n'ayant qu'une légère teinte déterminée, on peut la neutraliser comme on le fait dans l'azurage sur papier, sur linge ; en ce cas on ajoute encore la complémentaire.

M. Chevreul appelle contraste simultané et contraste successif des couleurs, deux effets dont il a étudié les lois, et qui résultent de l'impression simultanée de deux couleurs juxtaposées ou successives au même endroit de la rétine. Il résume ainsi lui-même, dans l'ouvrage déjà cité, les phénomènes décrits en détail dans la loi du contraste simultané des cou-

leurs (1 vol. in-8° avec atlas, Paris, 1839) : « En un mot, tous les phénomènes du contraste simultané des couleurs consistent en ce que la couleur complémentaire de chaque couleur juxtaposée s'ajoute à l'autre couleur. Ainsi la complémentaire du bleu étant l'orangé, celui-ci s'ajoute au jaune, et la complémentaire du jaune étant le violet, celui-ci s'ajoute au bleu, conformément à l'expérience. Ainsi, deux couleurs juxtaposées paraissent le plus différentes possibles quand elles sont complémentaires, puisque l'une rehausse l'autre par l'addition de sa complémentaire. »

Toutes les modifications de couleur produites par le contraste simultané sont indiquées par le cercle, puisque les deux couleurs juxtaposées, étant une fois rapportées à deux des couleurs normales du cercle, la complémentaire de chacune des couleurs est celle qui est diamétralement opposée dans le cercle. Il suffit donc de savoir, conformément au principe du mélange, ce que chacune des couleurs juxtaposées deviendra par le mélange de la complémentaire de la couleur qui est juxtaposée, pour se rendre compte des effets de contraste.

Le contraste simultané de ton se produit lorsque deux couleurs qui ne diffèrent que par le ton sont placées l'une à côté de l'autre. La couleur la plus claire est affaiblie aux points de contact, et cet affaiblissement va en diminuant jusqu'à une certaine distance où il est nul, tandis que la couleur foncée paraît plus foncée aux points de contact et jusqu'à une certaine limite au delà.

Le contraste successif consiste en ce qu'une couleur qu'on a regardée plusieurs secondes, dispose l'œil à voir dans le temps suivant sa complémentaire ; par exemple, après avoir regardé du vert pendant quelque temps, on a tendance à voir roses les objets qu'on regarde dans le temps suivant. Dès lors, une couleur étant donnée, en cherchant sa complémentaire dans le cercle, on saura la prédisposition de l'œil à voir les objets de cette couleur, après qu'il aura été fixé un certain temps sur la couleur donnée.

Parmi les corps qui nous apparaissent colorés, les uns produisent cette impression, en vertu d'une propriété inhérente à leur nature chimique et indépendante de la forme de leur surface; d'autres, au contraire, ne décomposent la lumière que dans certaines conditions d'épaisseur ou de surface.

Le cuivre a une teinte rouge, qu'il soit en poudre ou en plaque polie; il en est de même du cinabre ou vermillon, des laques de garance, de cochenille; tandis que l'essence de térébenthine, incolore par elle-même, s'irise des plus vives nuances lorsqu'elle est étalée en couches minces à la surface de l'eau.

Parmi les corps de la première catégorie, les uns sont opaques et ne sont susceptibles d'agir sur la lumière que par réflexion, les autres sont transparents et la dédoublent pendant son passage à travers leur substance.

En traversant un milieu transparent, la lumière blanche subit toujours une perte en quantité qui croît avec l'épaisseur du milieu. Elle devient donc moins intense, mais la grandeur de la perte ou l'absorption varie d'une couleur à l'autre, de sorte qu'à l'émergence certaines couleurs prédominent, d'autres disparaissent; de là, la coloration des divers milieux, par transmission.

En réalité, il n'y a aucun corps absolument transparent et incolore. Les substances les plus diaphanes, comme l'eau et l'air, sont colorées sous une épaisseur convenable et deviendraient opaques sous une épaisseur plus grande; mais il est des milieux qui agissent d'une manière particulièrement énergique pour absorber telle couleur ou tel groupe de couleurs élémentaires de la lumière blanche. Ainsi se comportent les verres contenant certains oxydes métalliques. Le verre à l'oxyde de cobalt laisse passer relativement beaucoup moins d'orangé, de jaune et de vert que de rouge, de bleu et de violet.

Un corps, quel qu'il soit, n'est pas non plus absolument

opaque. Sous une faible épaisseur, il se laissera toujours traverser par une partie de la lumière incidente; l'or en feuilles minces est transparent, la lumière transmise est verdâtre.

En partant de ce fait, on est conduit au principe suivant, qui explique tous les phénomènes de coloration produits par les corps, non-seulement par transmission, mais encore par réflexion; toute particule pondérable a la faculté d'absorber ou d'éteindre une fraction déterminée des rayons lumineux qui atteignent son système ou qui passe dans son voisinage, le reste est réfléchi ou transmis. Cette fraction varie avec l'espèce des rayons affluents et avec la nature de la particule.

La lumière blanche qui tombe à la surface d'un corps opaque n'est pas totalement réfléchie à cette surface même, puisqu'il n'y a aucune substance totalement opaque sur une très-petite épaisseur; une portion de la lumière incidente pénètre dans la couche superficielle, où elle subit des réflexions qui la ramènent de nouveau hors du milieu; mais elle éprouve dans ce double trajet des pertes inégales pour les différentes couleurs, et c'est de l'ensemble de ces pertes que résulte la couleur composée des faisceaux réfléchis ou la couleur propre du corps.

On devrait croire d'après cela que la teinte d'un corps diaphane, vu par réflexion ou par transmission, doit être la même; c'est le cas le plus général, mais il y a des exceptions auxquelles on donne le nom de dichroïsme. En voici un exemple:

Si on remplit un vase conique évasé, un verre à pied par exemple, d'une solution de chlorure de chrôme, ce liquide vu par réfraction paraît vert près du sommet, et d'un beau rouge beaucoup plus haut.

Cette anomalie peut s'expliquer de la manière suivante:

Si nous représentons par r, o, j, v_e, bl, i_n, v, les nombres de rayons de diverses couleurs contenus dans la lumière blanche, par a, b, c, d, e, f, g, la fraction des rayons de ces

couleurs que possède un faisceau qui a traversé une épaisseur égale à l'unité, pour une épaisseur e la lumière transmise est composée de :

$$r \,.\, a^e + o \,.\, b^e + j \,.\, c^e + v_e \,.\, d^e + bl \,.\, e^e + i \,.\, f^e + v_i \,.\, g^e.$$

Dans le cas du sel de chrôme, les termes $r \,.\, a^e$ et $v_e \,.\, d^e$ dominent de beaucoup les autres, d'où il résulte que dans la lumière composée, ces deux couleurs l'emporteront et elle tirera sur le rouge si c'est le premier terme qui prime, sur le vert si c'est le second.

Or, $r < v_e$ et $b > d$, donc $v_e \,.\, d^e$ sera plus grand que $r \,.\, a^e$ pour de petites valeurs de e ; tandis qu'au delà d'une certaine limite d'épaisseur, on aura toujours $v_e \,.\, d^e < r \,.\, a^e$.

Quand il s'agit de lumière réfléchie, e est toujours très-petit comparé à l'épaisseur parcourue par la lumière transmise, et il peut y avoir dichroïsme par des raisons semblables.

Certaines substances colorées offrent deux teintes, suivant qu'on les observe en poudre ou étalées en surface polie. Ainsi la carthamine et la fuchsine sont roses ou rouges en poudre et vertes par réflexion sur les faces des cristaux, ou sur une surface unie obtenue par dessiccation. La dernière couleur est généralement complémentaire de celle de la poudre ou de la dissolution.

Pour expliquer ce phénomène, on doit admettre que ces corps sont opaques pour les rayons réfléchis sur la surface brillante et transparents pour les autres.

Les effets de coloration provoqués par l'état de la surface, ou l'épaisseur des corps que traverse la lumière, dérivent également d'une décomposition de la lumière blanche, mais pour l'explication de laquelle nous devons invoquer d'autres principes.

Lorsque deux rayons homogènes et de même espèce se rencontrent sous une très-faible inclinaison, il résulte forcément de la théorie des ondulations développée plus haut

que si ces rayons sont en retard d'un nombre pair de demi-longueurs d'ondes, ils ajoutent leur éclat en totalité; s'ils sont, au contraire, en retard d'un nombre impair de demi-longueurs d'ondes, ils se détruisent et donnent de l'obscurité; car si la molécule éthérée est sollicitée dans le même temps à suivre deux directions opposées, elle reste au repos. Ce résultat vérifié expérimentalement par Fresnel porte le nom de principe des interférences.

Ceci posé, soit de la lumière homogène arrivant sur une lame mince d'une épaisseur telle que les rayons réfléchis sur la première et la seconde surface soient en retard d'un nombre impair de demi-longueurs d'ondes, il y aura obscurité; et si le retard est d'un nombre pair de demi-longueurs d'ondes, il y aura lumière.

On conçoit d'après cela qu'il existe une série d'épaisseurs e, $2e$, $3e$, etc., pour lesquelles se produit le premier phénomène, et une autre e', $2e'$, $3e'$, etc., qui donne lieu au second; et ces épaisseurs varient avec la nature de la couleur ou la grandeur de la longueur d'onde; avec la lumière blanche il ne peut donc jamais y avoir obscurité; mais la couleur pour laquelle avec l'épaisseur donnée il y aurait interférence, manquera dans la lumière réfléchie qui apparaît alors avec la teinte complémentaire.

Les colorations des lames minces par transmission résultent de l'interférence des rayons transmis directement et des rayons réfléchis deux fois sur les faces de la lame.

Le moiré se forme par l'interférence des rayons réfléchis par les facettes diversement inclinées les unes par rapport aux autres, engendrées par le tissage.

Les vives couleurs des plumes des oiseaux ont une source analogue et dérivent en partie d'effets purement physiques dépendant de l'état de la surface, elles n'ont aucun rapport avec les couleurs proprement dites.

LIVRE PREMIER

FIBRES TEXTILES. — ÉPAISSISSANTS ET FIXATEURS PLASTIQUES.

Avant d'entreprendre l'étude des substances qui servent à la coloration des tissus, nous devons porter notre attention sur les fibres textiles.

De même que l'agriculteur habile doit être renseigné sur la composition et la nature du terrain auquel il veut confier l'espoir de ses récoltes, afin de pouvoir varier convenablement la qualité de ses engrais, de même aussi le fabricant de toiles peintes et le teinturier ne peuvent négliger les caractères et les propriétés de la base, du sol pour ainsi dire, où ils vont accomplir des réactions aussi multiples que celles servant à fixer les couleurs sur étoffes.

Toute substance filamenteuse susceptible de fournir des fils continus, peut être appelée fibre textile. A ce point de vue, le nombre en est considérable ; mais en réalité très-peu seulement reçoivent des applications dignes de fixer notre attention.

Suivant leur origine, on divise les fibres textiles en trois classes bien distinctes, savoir :

1° Les fibres d'origine minérale ;

2° Les fibres d'origine végétale ;

3° Les fibres d'origine animale ;

Cette division acquiert une plus grande importance, si l'on envisage que chacune de ces classes renferme des corps

qui par leur composition et leurs propriétés se rapprochent les uns des autres, et s'éloignent au contraire beaucoup de ceux du groupe voisin.

Jusqu'à présent on n'est pas encore arrivé à produire des fibres artificielles, et on se contente de celles qui se trouvent toutes formées dans l'un des trois règnes.

CHAPITRE PREMIER

FIBRES MINÉRALES. — ÉPAISSISSANTS MINÉRAUX.

L'asbeste ou amiante est le seul représentant des fibres minérales. C'est un silicate multiple, contenant principalement de la chaux et de la magnésie, avec un peu de fer et d'alumine. Il se rattache au pyroxène.

COMPOSITION.

Silice	59
Magnésie	25
Chaux	9
Alumine	3
Fer	1 à 3

Une de ses variétés appelée flexible se présente sous forme de longs filaments déliés et très-flexibles, avec un aspect soyeux, quelquefois même brillant comme celui de la bonne soie blanche.

Il tapisse les parois des filons, en traversant indistinctement le quartz ou la chaux carbonatée. Il n'est pas rare dans les filons métalliques. La partie de la Savoie que l'on nomme la Tarantaise produit l'asbeste flexible dont les filaments sont les plus longs et les plus soyeux. La Corse donne aussi cette variété, mais moins belle et en telle abondance que Dolomieu l'employa pour emballer ses minéraux. On en trouve beaucoup dans les Pyrénées près de Baréges.

Les anciens, qui brûlaient les corps, ont employé l'asbeste pour préparer des draps incombustibles pouvant conserver la cendre sans mélange. En effet, lorsque les filaments de cette pierre sont assez longs, on parvient à les filer, surtout si on les mêle à du lin. On peut en tisser une toile qui a une certaine solidité et une flexibilité convenable, lors même qu'elle est privée par la combustion du fil végétal. Cette toile un fois salie, reprend son premier éclat sous l'influence du feu; de là, dit-on, le nom d'amiante, qui signifie inaltérable.

Ces toiles ont ordinairement un tissu lâche. Macquart en a rapporté de Sibérie des échantillons dont le tissu se rapproche de celui des toiles de chanvre. On a trouvé des toiles d'asbeste dans des urnes romaines. Ce corps peut servir à la préparation d'un papier susceptible de recevoir l'écriture. Les mèches incombustibles des anciens devaient être faites avec cette substance (1).

A Saint-Pétersbourg, les pompiers ont des gants et certaines parties de leurs vêtements en amiante. Autrefois on obtenait rapidement du feu en trempant une allumette portant une pâte au chlorate de potasse mélangé avec une matière organique, dans une fiole contenant de l'amiante imbibé d'acide sulfurique concentré. Dans les laboratoires on utilise ce corps pour filtrer les liquides acides ou oxydants qui réagiraient sur le papier.

La nature des toiles en asbeste ne se prête que très-difficilement à l'application des matières colorantes ; nous n'insisterons donc pas davantage sur les propriétés de cette fibre.

ÉPAISSISSANTS MINÉRAUX.

Les seuls épaississants minéraux sont la terre de pipe et le kaolin (2).

(1) *Dictionnaire des sciences naturelles,* publié par M. Levrault, voir le mot *Asbeste,* t. III, et Dufrénoy, *Minéralogie*, t. III, p. 609.

(2) Communications verbales de divers membres du comité de chimie.

Ces espèces d'argiles ne sont jamais employées seules ; on les mélange indistinctement et dans certains cas avec les épaississants végétaux en général, et en particulier avec la gomme, pour empêcher les coulages et pour faciliter la fourniture plastique.

La terre de pipe et la gomme ou l'amidon grillé donnent les couleurs avec lesquelles on imprime le mieux les dessins les plus difficiles; mais ces préparations exigent beaucoup de soins ; elles servent plus particulièrement pour la planche et quelquefois aussi au rouleau. La terre de pipe entre surtout dans la composition des réserves, sous bleu d'indigo uni par exemple ; elle joue alors un certain rôle en préservant physiquement le tissu des atteintes de la solution colorante. Elle rend encore des services dans l'impression du chlore et des substances acides employées comme rongeants et enlevages.

Avec la terre de pipe on peut diminuer notablement la proportion de gomme nécessaire pour épaissir une couleur ; ainsi on épaissit très-bien avec 500 grammes de terre de pipe et 500 grammes de gomme par litre.

Les couleurs vapeurs épaissies à la terre de pipe perdent de 35 à 50 p. 100 de leur intensité sur laine et fort peu sur coton. Il convient de la laver avant de s'en servir.

CHAPITRE II

FIBRES VÉGÉTALES. — ÉPAISSISSANTS VÉGÉTAUX.

Les fibres végétales dont les plus importantes sont le coton, le lin, le chanvre, le fil d'aloès Pitte ou de faux aloès, les filaments du phormium tenax ou lin de la Nouvelle-Zélande, du jute ou chanvre du Bengale, etc., ont toutes pour base un seul et même principe immédiat, la *cellulose*, mé-

langé à plus ou moins de substances étrangères incrustantes. Nous étudierons donc avant tout les caractères de cette cellulose, indépendamment des différences de forme et de propriétés physiques qu'elle affecte dans les variétés de fibres citées plus haut.

L'analogie frappante qui existe, chimiquement parlant, entre la cellulose et les produits végétaux employés pour épaissir les couleurs, nous conduit à annexer l'étude de ces derniers à celle de la cellulose.

CELLULOSE (1).

L'anatomie fine ou l'histologie des organes d'une plante nous apprend à lesconsidérer comme constitués par la juxtaposition plus ou moins immédiate de cellules et de vaisseaux creux, dont les dimensions et les formes changent à l'infini. Les cavités de ces cellules et de ces vaisseaux sont remplies, tantôt par de l'air, tantôt par des huiles essentielles, des résines, de l'amidon, ou par des dépôts, souvent abondants, de matière incrustante ; mais les parois mêmes des organes élémentaires sont essentiellement composées d'un principe unique, la *cellulose*. Celle-ci peut donc être considérée à bon droit comme la partie essentielle de l'organisme végétal. Elle se retrouve encore comme partie constitutive de l'enveloppe cutanée et des muscles des animaux appartenant aux derniers degrés de l'échelle zoologique. La forme, la consistance, l'état d'agrégation de la cellulose varient avec l'organe qui la fournit et la maturité plus ou moins avancée de cet organe. Comme type d'une cellulose parfaite, nous prendrons les filaments du coton débarrassés par les opérations du blanchiment des substances étrangères qui l'accompagnent.

Elle est incolore, sans odeur ni saveur, d'une densité

(1) Voir Gerhardt, *Traité de chimie organique*, t. II, p. 481. — Payen, *Chimie industrielle*, 3e édit., p. 424-440. — Pelouze et Frémy, *Chimie générale*, 3e édit., p. 743, 761, 915, 945 du t. IV.

égale à 1,525. Les dissolvants neutres, tels que l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, etc., sont sans action sur elle. Sa composition est représentée par la formule :

$$C^6H^{10}O^5 \text{ ou } C^{12}H^{20}O^{10}$$

On voit d'après cela qu'elle renferme l'hydrogène et l'oxygène dans les proportions convenables pour former de l'eau, et appartient à la classe des substances dites hydrocarbonées. Elle supporte la température de fusion de l'étain (230°), mais au-dessus elle commence à s'altérer en brunissant ; les produits de sa décomposition sèche sont l'eau, l'acide carbonique, des hydrogènes carbonés, l'esprit de bois, l'acide acétique, la créosote, etc., plus un résidu abondant de charbon poreux.

La cellulose brûle assez facilement au contact de l'air, sans développer beaucoup d'odeur. A l'état de pureté elle se conserve indéfiniment au contact de l'air, mais mélangée aux substances azotées qui l'accompagnent dans les organes végétaux, elle subit une combustion lente, une fermentation spéciale, qui la convertit en une matière friable, jaune ou brune, appelée pourri. On sait par les travaux de M. Pasteur (1) que ce genre d'altération est dû à des infusoires dont le développement exige la présence de composés azotés.

Les dissolutions acides très-étendues exercent peu d'action sur la cellulose, même à la température de l'ébullition. Il n'en est plus ainsi lorsqu'elles sont plus concentrées.

Les phénomènes qui se produisent alors ont trop d'importance pratique pour que nousne nous y arrêtions pas un instant. Plongé à froid dans les acides phosphorique ou sulfurique concentré, le coton se désagrége, se dissout sans se colorer et se convertit en une masse visqueuse composée de dextrine. On sait que la dextrine a la même composition chimique que la cellulose ; il ne s'est donc produit qu'un

(1) Travaux de M. Pasteur sur les fermentations et les putréfactions. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LVI, p. 1189, 1862.

changement moléculaire. En étendant d'eau la dissolution et en portant à l'ébullition, la dextrine fixe les éléments de l'eau et se change en glucose.

Chauffée avec de l'acide nitrique ou sulfurique moyennement étendus, la toile se convertit en une bouillie qui ne se dissout pas sensiblement dans l'eau et qui présente encore la composition de la cellulose. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique bouillant, on obtient une poudre fine dont la composition est aussi la même.

Ce genre de désagrégation, suivant qu'elle est plus ou moins profonde, peut s'arrêter à un simple affaiblissement de la fibre ou aller jusqu'à une destruction complète.

Il résulte des expériences de M. C. Calvert de Manchester, que contrairement à l'opinion généralement admise, les acides organiques exercent une action destructive sur les fibres du coton et du lin, action qui dans quelques cas est presque aussi forte que celle des acides minéraux étendus.

Le travail de M. C. Calvert, traduit dans les *Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse* (1), a donné lieu à un intéressant rapport de M. A. Dollfus (2), qui complète et rectifie sur certains points les données du chimiste de Manchester.

Voici les faits qui, d'après ces deux publications, peuvent être considérés comme certains.

Les expériences ont porté sur les acides oxalique, tartrique et citrique employés plus spécialement dans l'impression des tissus.

Des morceaux de batiste et de mousseline bien lavés à l'eau distillée ont été trempés dans des solutions à 2 p. 100 d'acides végétaux. Ces fragments de tissus séchés à l'air et exposés pendant une heure aux températures de 80°, de 100° et de 126° centigrades, ont donné les résultats du tableau ci-joint :

(1) T. XXIX, p. 208.
(2) *Ibid.*, t. XXIX, p. 214.

	80°		100°		126°	
	LIN.	COTON.	LIN.	COTON.	LIN.	COTON.
Eau pure.....	non attaqués.		non attaqués.		non attaqués.	
Eau à 2 p. 100 d'acide tartrique.....	non attaqué.	très-faib. attaqué.	non attaqué.	très-faib. attaqué.	non attaqué.	faiblem. attaqué.
Eau à 2 p. 100 d'acide citrique.....	non attaqué.	très-faib. attaqué.	très-faib. attaqué.	très-faib. attaqué.	faiblem. attaqué.	faiblem. attaqué.
Eau à 2 p. 100 d'acide oxalique.....	attaqué.	attaqué.	attaqué.	attaqué.	fortem. attaqué.	fortem. attaqué.

Ainsi l'acide oxalique exerce une action destructive très-marquée, le plus faible effort étant suffisant pour déchirer le tissu ; elle est presque aussi forte que celle d'un acide minéral étendu. L'échantillon imbibé d'acide oxalique devient plus brun que celui qui est traité par les acides tartrique ou citrique, ce qui prouve que l'altération est en raison directe de la coloration.

Avec des solutions à 4 p. 100 d'acides, M. Calvert a obtenu les résultats suivants :

	80°		100°		126°	
	LIN.	COTON.	LIN.	COTON.	LIN.	COTON.
Acide tartrique.....	faiblement attaqués.		fortement attaqués.		fortement attaqués.	
Acide citrique.....	très-faib. attaqués.		id.		fort. att.	faib. att.
Acide oxalique.....	fortement attaqués.		très-fort. attaqués.		tout à fait déchirés.	

D'après lui, les solutions d'acides végétaux à 2 et à 4 p. 100, épaissies avec de la gélatine ou de la gomme, agissent plus énergiquement dans les mêmes limites de température que les solutions non épaissies. M. Dollfus, ayant pris la précaution de laver les tissus après l'action de la chaleur, a constaté un effet inverse. Les échantillons imprégnés d'eau de gomme avec 4 p. 100 d'acide étaient même moins altérés que ceux à 2 p. 100 non épaissis. M. Calvert affirme encore que sous l'influence du vaporisage les effets de désagrégation sont plus intenses qu'avec la chaleur sèche. Ici encore M. A. Dollfus arrive à un résultat contradictoire.

Ces différences obtenues par deux chimistes sérieux ne

peuvent tenir qu'aux conditions d'expérience qui n'étaient pas les mêmes dans les deux séries de recherches. M. Dollfus pense avec raison que M. Calvert s'est exagéré le danger qu'il y a à employer des acides organiques dans les couleurs vapeur sur coton, car beaucoup de ces préparations contiennent plus de 4 p. 100 d'acide sans exercer la moindre influence fâcheuse. Les acides que l'on introduit dans ces couleurs sont, il est vrai, souvent neutralisés par des bases, ce qui empêche en partie leur action destructive.

L'acide acétique, même cristallisable, vaporisé sur un tissu, ne donne lieu qu'à une très-faible altération. M. Calvert se sert de l'action très-différente qu'exercent les acides minéraux étendus sur les fibres végétales et animales pour distinguer dans les tissus la nature des fils. Ainsi, en imprégnant une étoffe chaîne coton d'une solution faible d'acide sulfurique ou chlorhydrique et en chauffant, tous les fils de coton se déchirent avec la plus grande facilité, tandis que la laine garde sa solidité. On a aussi utilisé ce fait pour détruire le coton dans les vieux chiffons mi-laine, et faire rentrer la fibre animale dans la fabrication des filés.

Le papier non collé plongé une demi-minute dans l'acide sulfurique à 66° Baumé, lavé ensuite à l'eau, puis à l'eau additionnée d'ammoniaque, prend l'aspect et la consistance d'une membrane animale.

C'est d'après cette observation que se prépare le papier parchemin ou parchemin végétal, qui rend de si grands services dans les expériences de dialyse (1).

Ce produit découvert par MM. Poumarède et Figuier, étudié au point de vue industriel par MM. Gaine, Barlow et Hoffmann, a presque le même aspect que le parchemin animal, la même couleur, le même degré de translucidité, la même consistance, tantôt cornée, tantôt fibreuse ; il a comme

(1) *Pharm. Journal*, t. XVIII, p. 273. Poumarède et Figuier. — *Comptes rendus de l'Académie des sciences.* (*Mémoire sur le ligneux*, t. XXIII, p. 918, 1846.)

lui beaucoup de cohésion, car on peut, sans le briser, le plier plusieurs fois en sens inverse. Il est très-hygrométrique et gagne encore en souplesse et en ténacité par l'absorption d'humidité. Plongé dans l'eau, il devient mou et gras au toucher. L'eau ne filtre pas à travers le parchemin végétal, mais elle transsude par endosmose. Sa ténacité est une fois plus forte que celle du papier ordinaire.

Le procédé de Gaine consiste à plonger du papier sans colle dans de l'acide sulfurique à 66° Baumé, étendu de la moitié de son volume d'eau.

MM. Barlow et Hoffmann ont prouvé qu'en se transformant le papier garde la composition de la cellulose et ne retient pas d'acide sulfurique.

Dans des conditions à peu près semblables, la cellulose du papier semble se désagréger partiellement et se changer en matière amylacée, car elle bleuit par l'iode après une immersion de quelques instants dans l'huile de vitriol, tandis que cette propriété n'appartient pas à la cellulose ordinaire.

L'acide nitrique concentré et froid, ou un mélange d'acides nitrique et sulfurique, ou encore un mélange de salpêtre et d'acide sulfurique, transforment la cellulose, sans changer sensiblement son aspect et sa couleur, en un produit très-inflammable, la pyroxyline. Ce corps nouveau renferme, à côté des éléments de la cellulose, ceux d'un composé oxygéné de l'azote. On s'explique par là la facilité avec laquelle le produit brûle sans le concours de l'oxygène et en développant beaucoup de gaz.

Dans l'acide azotique fumant chargé de vapeurs rutilantes, le coton se désagrége et se dissout en partie. On évite cet inconvénient par l'addition d'un volume suffisant d'acide sulfurique, qui offre le double avantage d'absorber les vapeurs nitreuses et d'augmenter la concentration du liquide.

Suivant les conditions de temps, de concentration des acides, ou de température, on n'obtient pas toujours les mêmes

résultats. La composition chimique des produits nouveaux peut en effet varier.

Le coton-poudre a d'abord été envisagé comme un produit nitré analogue à la nitrobenzine ou à la nitronaphtaline ; mais ses réactions ne s'accordent pas avec cette manière de voir. Il convient plutôt de considérer la cellulose comme un alcool polyatomique dont les dérivés nitriques représenteraient les éthers nitriques.

M. Béchamp (1) admet l'existence de trois corps définis et représente leur composition par les formules

$$C^{12}H^{17}Az^{3}O^{16} \qquad C^{12}H^{16}Az^{4}O^{18} \qquad C^{12}H^{15}Az^{5}O^{20}$$

qui peuvent se traduire ainsi, la formule de la cellulose étant écrite sous la forme :

$$\left.\begin{matrix}2(C^6H^5)_v\\H^{10}\end{matrix}\right\}O^{10}$$

1° Cellulose trinitrique $\left.\begin{matrix}2(C^6H^5)_v\\3(AzO^2)\\H^7\end{matrix}\right\}O^{10}$ formée en vertu de l'équat.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}2(C^6H^5)_v\\H^{10}\end{matrix}\right\}O^{10}}_{\text{Cellulose.}}+3\left(\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O\right)=\underbrace{\left.\begin{matrix}2(C^6H^5)_v\\3(AzO^2)\\H^7\end{matrix}\right\}O^{10}}_{\text{Cellulose trinitrique.}}+3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

2° Cellulose quadrinitrique $\left.\begin{matrix}2(C^6H^5)_v\\4(AzO^2)\\H^6\end{matrix}\right\}O^{10}$

3° Cellulose quintinitrique $\left.\begin{matrix}2(C^6H^5)_v\\5(AzO^2)\\H^5\end{matrix}\right\}O^{10}$ ou véritable pyroxyline

Chauffé à 150° environ, le fulmi-coton détone et brûle sans laisser de résidu. Les produits de sa combustion sont l'eau, l'azote et un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. A 100°, il se décompose lentement; même à la température ordinaire, il finit par s'altérer, et l'atmosphère des

(1) Béchamp, *Annales de chimie et de physique*, t. XXXVII, p. 207 [3], 1853, et t. XLVI, p. 338, 1856.

flacons où on le conserve se remplit de vapeurs nitreuses.

La pyroxyline, insoluble dans l'eau et l'alcool, se dissout facilement dans l'éther alcoolisé, l'éther acétique, l'acétone, l'acétate de méthyle et l'esprit de bois brut. Les liquides ainsi obtenus sont visqueux et filants à l'état concentré; étendus sur une surface, ils laissent, après l'évaporation du dissolvant, le fulmi-coton sous forme d'une mince pellicule transparente; on leur donne le nom de collodion, surtout à celui préparé par l'éther. Les applications du collodion en photographie et en médecine sont bien connues.

M. Béchamp (1) est parvenu à régénérer la cellulose aux dépens du coton-poudre par l'ébullition avec une solution concentrée de protochlorure de fer; il se dégage du bioxyde d'azote et il se précipite du peroxyde de fer. En dirigeant un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution de pyroxyline dans l'esprit de bois saturé d'ammoniaque, le liquide se prend en une masse gélatineuse, contractile, de cellulose régénérée.

Le fulmi-coton n'a pas pu détrôner la poudre ordinaire dans la charge des armes à feu; il possède, en effet, des propriétés trop brisantes. Mais il sert avantageusement dans le travail des mines, surtout lorsqu'on le mélange à du salpêtre pour rendre la combustion plus complète (Combes).

La cellulose normale est soluble dans une liqueur aqueuse contenant de l'oxyde de cuprammonium. Si l'on fait agir le liquide cuprammonique sur le coton, ce dernier s'agglutine, devient gommeux et gluant, et finit peu à peu par se dissoudre complétement, surtout si on l'agite avec une baguette de verre, à condition toutefois que le dissolvant ait été employé en quantité suffisante. La liqueur obtenue, étendue d'eau, est facile à filtrer. En sursaturant ensuite par l'acide chlorhydrique, le sel de cuivre est décomposé en chlorure de cuivre et d'ammonium, et le coton forme un précipité très-volumineux, semblable à de l'hydrate d'alumine; cette sub-

(1) *Loc. cit.*

stance paraît être de la cellulose désorganisée, mais sans variation dans la composition chimique; mise en suspension dans l'eau et lavée, elle ne se colore pas par l'iode.

Le papier et le lin se dissolvent dans le même agent, quoique plus lentement (1).

M. Schweitzer, auteur de cette intéressante découverte, prépare l'oxyde de cuprammonium, en dissolvant l'hyposulfate basique de cuivre dans l'ammoniaque; il obtient ainsi une cristallisation d'hyposulfate double de cuivre et d'ammonium ; le liquide surnageant les cristaux est formé en majeure partie d'une solution d'oxyde cuprammonique :

$$4AzH^3,Cu_{"}$$

Il est possible de se procurer le dissolvant de la cellulose d'une manière plus prompte en agitant du cuivre au contact de l'air, avec une solution d'ammoniaque caustique, jusqu'à ce qu'un échantillon prélevé dissolve facilement le coton. Le réactif de Schweitzer n'agit pas sur le fulmi-coton.

Le fluorure de bore noircit la cellulose, mais non la cellulose nitrique.

Les alcalis caustiques et carbonatés en solutions étendues ou moyennement concentrées sont sans action sensible, même à chaud.

D'après les observations de M. Ed. Schwartz, un tissu de coton, bouilli en lait de chaux, s'affaiblit sensiblement s'il n'est pas en même temps préservé complétement du contact de l'air (2). Ces observations ont une valeur pratique dans le blanchiment. Le même affaiblissement s'observe lorsque les fibres sont en contact avec des substances qui s'oxydent lentement à l'air.

Les alcalis caustiques concentrés gonflent la cellulose à froid et à chaud et ne la désagrégent que lentement et

(1) *Bulletins de la société industrielle de Mulhouse*, t. XXVIII, p. 375.

(2) Persoz, *Impression des tissus*, t. I, p. 311. Ed. Schwartz, *Bulletins de la société industrielle de Mulh.*, t. I, p. 197; t. VIII, p. 258.

d'une manière superficielle surtout si elle est compacte.

L'hydrate de potassium donne à chaud avec la cellulose humectée d'eau un dégagement d'hydrogène ; il distille de l'esprit de bois, et il reste du formiate, de l'acétate et du carbonate de potassium.

Le chlore et les hypochlorites étendus et à froid sont assez inoffensifs, mais à doses plus fortes et surtout sous l'influence d'une élévation de température, ils déterminent une véritable combustion qui se révèle d'abord par un affaiblissement de la fibre, puis par une dissolution complète.

D'après M. Gladstone la cellulose est susceptible de s'unir à la potasse caustique pour former une combinaison que l'eau détruit immédiatement, mais qui résiste à l'action de l'alcool absolu.

De cette étude générale de la cellulose envisagée comme base des fibres textiles végétales, passons à l'examen des diverses variétés de matières filamenteuses, en plaçant en première ligne le coton, dont l'usage est aujourd'hui si répandu que sa consommation dépasse de beaucoup et masque presque entièrement celle du lin et du chanvre.

COTON (1).

Cette précieuse substance filamenteuse est élaborée par une plante dicotylédone de la famille des Malvacées, appelée Cotonnier ou Gossypium (2). Le mot *coton* dérive de l'arabe, celui de *gossypium* était le nom barbare de la plante. Le genre gossypium, principalement composé d'arbrisseaux, plus rarement de plantes herbacées, est originaire des Indes orientales et de l'Amérique. Longtemps avant la découverte de cette partie du monde, on connaissait le coton et ses usages en Asie Mineure, en Égypte, en Perse, dans les îles de la Grèce et enfin en Europe.

(1) Penot (A.), *Hist. du coton. Bull. de la Soc. ind. de Mulh.*, t. XIV, p. 44 ; t. XV, p. 83.

(2) *Dictionnaire des sciences naturelles*, voir *Cotonnier*.

Pline parle du coton égyptien sous le nom de xylon ou gossypion. Cependant l'étude microscopique des toiles qui enveloppent les momies égyptiennes prouve que ce n'est qu'après l'an 80 de l'ère chrétienne que l'usage s'en est établi dans ce pays (Ampère fils).

Le cotonnier est une plante des pays chauds, mais on a étendu peu à peu sa culture aussi loin que possible vers le nord. Depuis la guerre d'Amérique surtout, on s'occupe activement de développer la production de cette plante partout où le climat ne s'y oppose pas.

On distingue un assez grand nombre d'espèces de cotonniers ; les plus importantes sont : 1° Le cotonnier herbacé ou de Malte (*Gossypium herbaceum*, L.) Il est le plus généralement cultivé en Europe, comme à Malte, en Sicile, dans la Syrie, le Levant, les îles de l'Archipel. Celui de Malte et de Sicile est herbacé et annuel ; dans les climats très-chauds, ses tiges deviennent ligneuses et hautes de 2 à 3 mètres. Cette différence avait fait croire que parmi les cotonniers d'Europe il y a au moins deux espèces. 2° Le cotonnier des Indes, arbrisseau de 3 à 4 mètres. 3° Le cotonnier arborescent (*Gossypium arboreum*), arbre de 5 à 6 mètres et demi. Il croît dans les Indes, l'Arabie, la Chine, les Canaries, et le nouveau monde.

Le fruit du cotonnier est formé d'une capsule ovale à trois, quatre ou cinq valves avec autant de loges renfermant chacune plusieurs graines enveloppées d'un duvet floconneux, long et très-fin qui constitue le produit utilisé par les arts textiles. Ces flocons se gonflent et débordent de toutes parts lorsque la capsule s'ouvre par la maturité. Les capsules sont appelées *coques* ou *gousses*. La récolte se fait, selon la température moyenne du climat, en août, septembre et octobre, après l'ouverture ou déhiscence des gousses. On enlève le duvet et les graines en laissant la capsule. Après une dessiccation au soleil, on procède, au moyen de moulins cylindriques appelés *Roller-gin*, *Mac Carthy-gin*, *Saw-*

gin, à la séparation des graines. Le duvet est saisi par une espèce de laminoir qui ne laisse point passer les semences.

On distingue les qualités du coton surtout au point de vue de la longueur des filaments, en longue-soie lorsqu'il a en moyenne 2 à 4 centimètres, en courte-soie pour une longueur de 1,5 à 2 centimètres (1).

Les États-Unis produisent les plus beaux cotons des deux espèces; mais sur les quatre millions de balles de récolte, c'est à peine si le longue-soie ou Sea-Island figure pour un chiffre de 45 000 balles. On ne l'y trouve que sur les terrains du bord de la mer. En Algérie, le longue soie réussit dans tous les districts cotonniers des provinces d'Alger et d'Oran; mais le brin, qui est assez long et très-fin, pèche par le manque de nerf (2). Le Brésil ne donne que des longues-soies; l'Inde et le Levant fournissent les deux.

On doit encore tenir compte de la force, de la souplesse, de l'éclat plus ou moins soyeux; mais toutes ces différences intéressent plutôt le filateur dont le travail varie avec la nature de la fibre, que le fabricant d'indiennes.

L'étude microscopique de la fibre cotonneuse offre de l'intérêt sous deux points de vue. On peut en effet y chercher la clef de la théorie de la fixation des couleurs; elle sert de plus utilement pour distinguer le coton des autres productions végétales filamenteuses. M. Thomson de Clitheroe s'est le premier occupé de cette question en 1834, dans un ouvrage sur les étoffes des momies égyptiennes; mais les dessins qu'il a donnés ne sont pas tout à fait exacts.

Voici quels sont les résultats fournis par une étude approfondie du sujet (3) : Le filament mûr, avant la dessiccation, a l'apparence d'un tube membraneux creux, fermé aux deux bouts et cylindrique. En perdant son eau naturelle il se déprime, s'aplatit, se tord et prend la forme d'un ruban

(1) Girardin, *Traité de chimie industrielle*, 2e édit., t. II, p. 462.
(2) Siegfried, *Bulletins de la société industrielle*, t. XXXII, p. 335.
alter-Crum, *Bulletins de la société industrielle*, t. XXXIV, p. 385.

ou d'une lanière irrégulièrement contournée et renflée sur les bords, de $\frac{1}{40}$ de millimètre dans son plus grand diamètre. Vers l'extrémité opposée à la graine, il diminue graduellement de largeur et se termine enfin par une partie cylindrique et droite ; au microscope, sous un grossissement de 400 en diamètre, on n'aperçoit aucune ouverture aux parois des tubes, ce qui ne conduit pas néanmoins à la négation de leur perméabilité aux liquides.

Les figures 1, 2, 3 de la planche I donnent les différents aspects du coton mûr vu sous un grossissement de 400 en diamètre. (Ces figures sont empruntées au mémoire de M. Walter-Crum cité plus haut.)

M. Walter-Crum, ayant examiné un grand nombre de sections perpendiculaires à l'axe de la fibre, a reconnu que celle-ci ne forme pas un tube creux ou un sac plein d'air, comme on l'avait d'abord pensé, mais une tige presque solide avec une très-petite cavité au centre. Quelques-unes de ces sections sont presque circulaires et représentent des cylindres, mais la plupart sont irrégulièrement oblongues ou de forme ovale, avec une marque au centre. Elles ressemblent beaucoup aux sections des fibres du chanvre et du lin (voir les figures 4, planche I, représentant les sections du coton mûr et les figures 5 représentant les sections du coton mûr à l'état sec.)

On doit à M. John Mercer la découverte de l'action remarquable qu'exercent la soude et la potasse caustiques concentrées sur les tissus de coton. Telle est au moins l'opinion généralement admise, car un tissu contracté par la soude à 36° est dit mercérisé ; cependant M. Alcan, dans son *Traité de la filature du coton*, revendique en faveur de M. Persoz la priorité de cette observation (1). M. Persoz a bien en effet parlé le premier (2) de la contraction opérée par la soude, mais les applications de ce fait sont dues à Mercer. Le tissu

(1) Alcan, *Traité complet de la filature du coton*, nouvelle édit.
(2) Persoz, *Traité de l'impression des tissus*, t. I, p. 310.

se contracte, devient plus dense, plus serré, et ses dimensions superficielles sont diminuées, à peu près dans le rapport de 120 à 80 ; il se teint aussi, dans les mêmes conditions, en nuances plus foncées que le primitif. L'examen microscopique démontre que la torsion de la fibre est de beaucoup augmentée, la section transversale prend une forme circulaire presque complète, son diamètre augmente sensiblement, en même temps que la cavité centrale devient plus petite, car elle n'est plus marquée que par un point ou une ligne irrégulière, (voir la figure 6 planche I).

M. Daniel Kœchlin-Schouch, l'habile fabricant de Mulhouse, a le premier fixé l'attention des industriels sur la présence dans le calicot de filaments de coton qui refusent de se teindre, et qui tranchent par leur blancheur sur le fond coloré. Il attribua dès l'abord cet effet à un défaut de maturité de la fibre. Ces prévisions ont été pleinement confirmées par les travaux de M. Walter-Crum (1). Toutes les couleurs ne laissent pas apercevoir le coton mort dans un tissu ; tels sont le carthame, le rouge de garance foncé ; tandis que le rose de garance et l'indigo le montrent clairement. Ce n'est qu'après l'avivage des roses que les filaments paraissent blancs ; les couleurs vapeur et en général celles qui couvrent le fil ne sont pas influencées par ce défaut d'homogénéité.

Placé sous le microscope, le coton qui a résisté à la teinture se montre comme formé de lames très-fines et tellement transparentes, qu'elles sont presque invisibles, excepté aux bords. On les distingue par leur aplatissement complet sans indices de cavité, même aux côtés et par leur transparence uniforme. Elles sont près de deux fois plus larges que la fibre ordinaire, et offrent un grand nombre de plis longitudinaux et transversaux (voir la figure 7, planche I).

Les sections transversales du coton non mûr ou mort, comme on l'appelle encore par analogie avec la laine morte,

(1) *Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XXXIV, p. 385.

qui refuse également la teinture, sont excessivement minces et très-larges ; elles ont de la peine à se maintenir sur le porte-objet ; on n'y voit le plus souvent aucune cavité centrale (fig. 8, pl. I).

Les sections du coton à moitié mûr sont intermédiaires entre ces deux extrêmes ; leur épaisseur est beaucoup plus faible que leur largeur, mais la cavité centrale est déjà accusée par une ligne mince ; sous l'influence de la soude concentrée, elles prennent la forme ronde du coton mûr soumis au même traitement, avec une ouverture centrale beaucoup plus grande. Les fibres les plus jeunes ne paraissent pas s'arrondir par la soude caustique.

L'examen de plusieurs échantillons de capsules sèches de coton à différents degrés de maturité, a amené M. W. Crum aux résultats suivants :

1° Le contenu des capsules qui ne s'étaient pas ouvertes par la maturité se composait d'une masse épaisse et pressée, sans élasticité, pouvant s'allonger en fibres qui présentent au microscope l'apparence translucide et aplatie du coton mort.

2° Dans les capsules plus développées, les graines les plus rapprochées des calices étaient revêtues d'une masse analogue, mais un peu moins translucide.

Ces fibres se retrouvent parmi les déchets rejetés par les batteurs, sous forme de petites touffes tassées et brillantes comme de la soie.

BLANCHIMENT DU COTON (1).

Le coton filé en pentes et le coton filé et tissé subissent avant la teinture et l'impression, une série de préparations destinées à éliminer les substances autres que la cellulose que

(1) *Bulletins de la Société industrielle*, t. II, p. 369-392 ; t. VIII, p. 252 ; t. X, p. 280 ; t. XIII, p. 173. — Persoz, *Impression des tissus*, t. II, p. 2. — Barreswill et Girard, *Dictionnaire de chimie industrielle*, t. I, p. 348. — Laboulaye, *Dictionnaire des arts et manufactures*, art. *Blanchiment*.

renferme naturellement la fibre, ou qui s'y trouvent déposées pendant les opérations mécaniques de la filature et du tissage.

Le blanchiment, nom sous lequel on comprend ce genre de manipulations, est indispensable sous plusieurs rapports.

Il convient, en effet, de faire disparaître la teinte fauve du coton écru, afin que les parties destinées à rester intactes offrent cette blancheur qui seule peut satisfaire l'œil du consommateur. D'un autre côté, cette nuance fauve sale, en s'alliant aux couleurs claires, en altérerait l'éclat et la pureté; enfin les corps étrangers adhérents à la cellulose, et notamment les graisses modifiées par l'action de l'air, ôteraient toute régularité à la fixation des couleurs, tantôt en opérant comme réserves et en empêchant l'adhérence de la matière colorante; tantôt, au contraire, en agissant comme mordant et en attirant la matière colorante d'un bain de teinture là où elle devrait rester indifférente.

Ce n'est donc qu'en enlevant tout ce qui est étranger à la cellulose que l'on arrive à éviter ces inconvénients.

Il est, de plus, nécessaire, avant l'impression, d'ôter le duvet formé pendant le tissage. Celui-ci, en effet, en se couchant pendant l'impression et en se relevant ensuite, donnerait à la couleur une apparence raclée.

On atteint ce but avant le blanchiment en passant rapidement les pièces sur une plaque en fonte convexe, chauffée au rouge, ou en faisant lécher quelques instants le tissu par la flamme chaude et pâle du gaz de l'éclairage brûlant en mélange avec de l'air.

Nous ne donnerons pas la description des appareils de grillage et de flambage. Après le blanchiment, les pièces sont encore tondues à la machine par le mouvement rapide de rotation de couteaux disposés en hélices allongées, au-dessous desquels elles passent bien tendues.

Les substances naturellement mélangées à la cellulose sont pour le coton : 1° une matière incrustante brune insoluble dans l'eau et les lessives alcalines, mais devenant soluble par

oxydation lente sous l'influence combinée de l'air, de l'humidité et de la lumière, ou par l'intervention du chlore et de l'acide hypochloreux; 2° une résine soluble dans les lessives alcalines (Penot). La proportion de ces deux corps est très-minime.

Le travail du filateur et du tisserand introduit sur le tissu : 1° les matières amylacées servant à parer la chaîne; 2° les corps gras employés pour l'assouplir, ou ceux qui sont accidentellement tombés; 3° les savons cuivreux résultant de l'action de la graisse sur les dents en cuivre du peigne; 4° enfin les saletés de toute espèce fournies par les mains de l'ouvrier.

Avant d'attaquer définivement la matière incrustante, on doit éliminer toutes ces impuretés artificielles qui la couvrent et la préserveraient en partie des atteintes des oxydants. Le dégraissage, c'est le nom qu'on donne aux opérations dirigées dans ce but, a de plus l'avantage de modifier la substance colorante, par les lessives alcalines qu'il emploie, et de la prédisposer à l'oxydation.

Le blanchiment du coton est beaucoup plus facile à obtenir complet que celui des autres fibres. En effet, le coton ne contient que fort peu de matières éliminables, puis, grâce à la résistance qu'oppose la cellulose à la plupart des agents chimiques employés dans une certaine mesure, on peut faire intervenir des composés assez énergiques qui ne conviendraient nullement pour la laine et la soie.

Le résultat final auquel on arrive par les procédés usités de nos jours est aussi parfait qu'on peut le désirer, et les perfectionnements que l'on apportera aux méthodes de blanchiment du coton ne sauraient réaliser qu'une économie de temps et de matières premières.

Tous les procédés anciens et nouveaux ont ceci de commun qu'ils éliminent les corps gras par des lessives alcalines caustiques ou carbonatées et qu'ils détruisent la matière incrustante par une oxydation favorisée par l'action préalable des composés alcalins.

En fait de lessives, on a successivement employé la potasse, la soude et la chaux caustiques, les carbonates alcalins, le savon, le savon de résine. L'expérience faite ainsi sur une grande échelle a démontré que l'action de la chaux éteinte, suivie de celle du carbonate de soude et du savon de colophane, dans des conditions convenables de température et de temps, réalisait le mieux le but, tant sous le point de vue de l'économie que sous celui des résultats atteints. Quant à l'oxydation de la matière incrustante, elle a d'abord été obtenue par l'action simultanée de l'air, de l'humidité et de la lumière solaire ; c'est-à-dire par l'exposition sur pré et l'arrosage des pièces. Cette méthode offrait un inconvénient grave ; elle exigeait plusieurs semaines, aussi a-t-elle été remplacée avec avantage par l'usage du chlore et des hypochlorites décolorants dont l'effet est immédiat. Laissant de côté les procédés anciens qui n'ont plus qu'un intérêt historique, nous donnerons un rapide aperçu du blanchiment tel qu'il s'exécute de nos jours.

S'agit-il de pièces, on les coud les unes à la suite des autres de manière à en former un long ruban ayant souvent 30 000 mètres de long (300 pièces de 100 mètres chaque) ; elles passent, pour commencer, à travers un lait de chaux épais (pour les tissus de moyenne force on consomme environ 400 gram. de chaux vive préalablement éteinte par pièce). Les pièces passent de là immédiatement entre deux cylindres de bois (*squeezers*), qui, tout en exprimant l'excès de lait de chaux, font pénétrer la substance alcaline dans les pores du tissu. On empile ensuite avec ordre dans un grand cuvier en bois ou en tôle garnie intérieurement de bois et on soumet à l'ébullition avec le liquide calcaire. Le système généralement adopté est celui de la circulation de la lessive. La forme et la disposition des appareils varient suivant que l'on opère à la pression atmosphérique et pour ainsi dire à cuvier ouvert, ou à une pression plus élevée (1,5, 3 et 5 atmosphères). Quoi qu'il en soit, le liquide chauffé par la

vapeur sous le double fond percé de trous qui supporte les pièces, ou dans un réchauffeur spécial, s'élève dans un tube, sous l'influence de la pression développée et se déverse par flots intermittents et réguliers à la surface du tissu, pour filtrer à travers la masse et venir se réchauffer de nouveau.

La durée de cette opération, qui peut être scindée en deux par un lavage et un dégorgeage, dépend du degré de pression et par conséquent de chaleur employé. Elle varie aussi suivant la quantité et la nature des pièces ; elle est de 24 à 40 heures lorsqu'on opère en vase ouvert, de trois à six heures pour des pressions de 1,5 à 3 atmosphères.

Pour éviter l'influence destructive que peut exercer, suivant les recherches de M. Ed. Schwartz, l'action simultanée de la chaux et de l'air, il importe de maintenir les pièces toujours immergées dans le bain.

On admet que la chaux saponifie les graisses en éliminant la glycérine et en formant des savons calcaires qui restent adhérents à la fibre. Elle désagrége de plus les matières amylacées qui ont servi au parement. Le lessivage calcaire terminé, on attache le bout du tissu à la machine à laver (clapot) qui retire les pièces du cuvier, les lave et les dégorge, c'est-à-dire enlève les parties solubles et détache autant que possible les particules insolubles emprisonnées dans les mailles et susceptibles de se détacher par action mécanique.

Au sortir du clapot le tissu passe dans un bain d'acide chlorhydrique froid à 2° Baumé et reste entassé dans une cuve pendant quelques heures, afin de favoriser l'effet de l'acide.

Celui-ci dissout la chaux adhérente que le dégorgeage n'a pu enlever et décompose en partie le savon calcaire, en mettant l'acide gras en liberté ; ce dernier reste sur la fibre. On lave et on dégorge, puis les pièces rentrent dans des cuviers semblables à ceux qui ont servi au traitement calcaire.

Elles y sont lessivées d'abord avec du sel de soude seul qui sature les dernières traces d'acide, puis avec une dissolution de savon de colophane dans le sel de soude (savon

de résine). L'opération dure vingt heures à la pression ordinaire et consomme pour 300 pièces de 100 mètres, environ 120 kilog. de sel de soude et 55 kilog. de colophane.

Le sel de soude dissout certainement les acides gras devenus libres dans le passage acide et agit par double décomposition sur les savons calcaires, en donnant du carbonate de calcium facile à détacher et un savon de soude soluble.

Le fabricant doit se préoccuper dans l'emploi de ce corps : 1° de son degré alcalimétrique; 2° de l'absence d'alumine et de fer solubles qui, pouvant se fixer à la fibre, fonctionneraient comme mordants, et attireraient en bain de teinture.

Le fer se trouve à l'état de ferrate, et l'alumine à l'état d'aluminate de soude. On reconnaît la présence du premier au moyen du sulfhydrate d'ammonium, il se produit une coloration verte suivie d'un dépôt floconneux noir de sulfure de fer. En saturant incomplétement la solution de sel de soude avec de l'acide chlorhydrique, l'alumine se précipite en flocons blancs.

Le rôle du savon de colophane doit être analogue à celui du sel de soude ; cependant il donne en blanchiment des résultats beaucoup plus favorables que le carbonate de sodium seul. Ce fait, dont la théorie ne peut encore rendre un compte satisfaisant, est établi par une longue pratique ; l'introduction du savon de résine dans les opérations de dégraissage a réalisé un progrès notable au point de vue de la pureté des blancs. On remarque de plus que les tissus ainsi préparés attirent moins dans les bains de teinture, aux endroits non mordancés. Ainsi, autrefois les pièces garancées sortaient du bain de teinture avec des fonds très-chargés en couleur, ce qui nécessitait des opérations répétées pour leur rendre leur blancheur primitive ; aujourd'hui un simple savonnage suffit pour les purger du principe colorant fixé sur les blancs. Cette influence favorable ne peut tenir qu'à un pouvoir dissolvant plus grand pour les acides gras plus ou moins oxydés que renferme le tissu.

Il est difficile de dire au juste où est née l'idée de faire servir la solution alcaline de résine.

D'après une correspondance de M. G. Schaeffer, Mme veuve Bruckbæck à Regensburg près d'Augsbourg, se fit patenter en 1827, pour cet objet. Le brevet fut vendu à un nommé Heinzelmann, qui importa le procédé en Écosse ; c'est en effet de là qu'il fut connu en France, vers 1836.

Après la lessive alcaline, les pièces bien lavées à la machine sont prêtes pour la décoloration ; à cet effet on les fait passer par une solution de chlorure de chaux marquant 0°,5 à 1°,5 Baumé ; puis entre deux cylindres pour exprimer l'excédant de liquide. Certains fabricants passent de là immédiatement en acide chlorhydrique à 2° Baumé ; d'autres laissent auparavant les pièces entassées pendant quelques heures. Après le traitement acide il ne reste plus qu'à bien laver et à sécher sur des tambours chauffés à la vapeur. Le chlorure de chaux du commerce est un mélange d'une molécule de chlorure de calcium et d'une molécule d'hypochlorite de calcium :

$$Cl^2Ca_{''} + \left.\begin{matrix} Cl^2 \\ Ca_{''} \end{matrix}\right\} O^2$$

Le premier sel n'intervient pas dans le phénomène d'oxydation, le second, sous l'influence simultanée de l'eau et d'un acide, met en liberté de l'oxygène naissant :

$$\left.\begin{matrix} Cl^2 \\ Ca_{''} \end{matrix}\right\} O^2 = Cl^2Ca_{''} + O^2$$

C'est ce dernier corps qui détruit la matière incrustante colorée et la rend soluble.

On voit, d'après l'équation précédente, qu'une molécule d'hypochlorite de calcium, contenant deux atomes de chlore, met en liberté deux atomes d'oxygène, tandis que deux atomes de chlore libre ne dégagent qu'un atome d'oxygène,

$$Cl^2 + H^2O = 2ClH + O$$

d'où il résulte que le mélange appelé chlorure de chaux, dont la moitié du chlore est réellement inactive, a cependant un pouvoir décolorant égal à celui de tout le chlore qu'il renferme et se comporte en pratique comme un véritable composé de chlore et d'oxyde de calcium. L'acide chlorhydrique employé dans le but de mettre l'acide hypochloreux en liberté peut être remplacé par l'intervention de l'acide carbonique de l'air.

Le coton filé en pentes se blanchit d'après les mêmes principes. Quelquefois le traitement à la chaux est supprimé et on se contente d'un lessivage en sel de soude et d'un passage en chlorure et en acide. Il va sans dire que les appareils de lavage offrent dans ce cas des dispositions toutes spéciales.

LIN (1).

Le lin est une substance filamenteuse extraite des tiges d'une plante de la famille des Linées qui se rapproche beaucoup de celle des Géraniacées. C'est le lin usuel ou lin cultivé (*Linum usitatissimum*, L.) qui sert à la préparation de cette fibre textile. La racine est menue, annuelle ; elle produit une tige grêle, souvent simple, haute de 50 à 80 centimètres garnie de feuilles éparses, lancéolées, linéaires.

On ne sait pas positivement quel est le pays natal de cette plante. L'usage du lin pour la confection des vêtements remonte à une haute antiquité. Les momies d'Égypte sont presque toutes enveloppées de bandelettes de lin, et cette contrée est encore aujourd'hui une de celles où le lin réussit le mieux.

Les cultivateurs distinguent trois principales variétés de lin.

(1) Alcan, *Traité complet de la filature du coton.* — Girardin, *Chimie appliquée aux arts*, t. II, p. 457. — Barreswill et Girard, *Dictionnaire de chimie industrielle*, t. I, p. 352. — Payen, *Chimie industrielle*, p. 436, 3e édit. — *Bulletins de la Société industrielle*, t. XXXIV, *Mémoires* de M. Rogé. — Pelouze et Fremy, *Traité de chimie générale*, t. IV, p. 917 et suiv.

1° Le lin froid ou grand lin ; à tiges grêles, élevées, mûrissant tard, donne une filasse longue et fine avec laquelle on fabrique les belles toiles de batiste de Flandre.

2° Le lin chaud ou tétard, a une tige peu élevée, il donne beaucoup de graines, mais une filasse courte et grossière.

3° Le lin moyen tient le milieu entre les deux précédents; c'est le plus usité.

Il y a encore le lin précoce ou de mars ou lin de fin, et le lin tardif ou de mai ou lin de gros qui ne sert que pour les tissus les plus grossiers.

Dans le Midi et dans les terres légères, le lin se sème en automne ; dans le Nord et dans les terrains argileux, on ne le sème qu'en mars, avril ou mai. La récolte se fait après la maturité, depuis le mois de juin jusqu'au mois d'août, lorsque les capsules et les tiges ont pris une couleur jaune.

Les opérations que subit la plante pour fournir la filasse sont : 1° le séchage sur place; 2° le battage ou égrainage, destiné à faire tomber la graine ; 3° le rouissage qui modifie la tige de manière à ce que les filaments textiles se séparent facilement de l'écorce ou paille ; 4° le teillage ou travail mécanique de séparation.

Le rouissage seul offre de l'intérêt, chimiquement parlant. Il a pour but de dissoudre et d'enlever le reste de séve contenue dans la plante, ainsi que la partie gommeuse qui retient les filaments adhérents entre eux et à la paille, et d'altérer la paille de manière à la rendre cassante et facile à séparer de la filasse par le teillage. La filasse elle-même doit conserver toutes ses qualités natives, sans altération ni décomposition.

Les procédés usités peuvent se diviser en anciens et nouveaux. La plupart de ceux qui appartiennent à la seconde catégorie ne donnent pas les mêmes résultats que les anciens. Chaque brin de filasse, si fin qu'il soit, est composé de filaments imperceptibles, réunis par une matière résineuse colorée. Ces filaments n'ont pas tous la même longueur, mais

soutenus les uns par les autres, ils affectent à peu près la longueur de la paille sans que les extrémités des brins les plus courts s'écartent. Si donc le rouissage enlève cette partie agglutinative nécessaire à la force du lin, on diminue le poids de la filasse, on lui enlève sa transparence soyeuse, elle devient plucheuse, mate, et se rapproche du coton. On arrive à ce résultat par le rouissage aux alcalis ; pour les produits destinés à la filature mécanique, cela n'a pas d'inconvénients.

Dans les procédés anciens, tantôt on immerge le lin dans l'eau stagnante ou dans l'eau courante ; tantôt on le laisse exposé sur pré à l'influence des agents atmosphériques et de la lumière.

Le rouissage par exposition peut se faire en automne et même en hiver, mais ordinairement on étend sur pré entre la récolte du foin et celle du regain, en ne mêlant pas les tiges et en conservant les racines du même côté. De temps à autre on retourne. Au bout d'un mois le lin peut être relevé. Il prend toujours par cette méthode une couleur grise et il est souvent taché de petits points noirs. Les grandes pluies le lavent trop, le blanchissent et l'énervent.

Le rouissage par immersion s'exécute le mieux au mois d'avril qui suit la récolte ; il présente sur le précédent un avantage de 6 à 8 p. 100 sur le poids de la filasse, qui conserve en outre une bien plus belle couleur. On plonge le lin par bottes que l'on maintient sous l'eau au moyen de poids et que l'on retourne presque journellement. Dans la vallée de la Scarpe (nord de la France), on se sert des petits étangs formés par l'exploitation des tourbières. L'eau ne doit être ni calcaire ni séléniteuse. Au bout de douze à quinze jours on retire et on étend sur pré pendant seize jours, en retournant à mi-temps ; ou bien on ne laisse que six à huit jours dans l'eau et vingt-cinq jours sur pré. Les lins ramés de fin se rouissent toujours par immersion, mais dans l'eau courante et ils y restent douze à quinze jours suivant la

saison. On complète l'opération par l'exposition sur pré (1).

Pendant l'immersion il convient d'éviter la fermentation putride qui altérerait la filasse. Dans tous ces procédés la substance gommo-résineuse agglutinative et la paille elle-même subissent, sous l'influence de l'eau ou des agents atmosphériques, une fermentation particulière, probablement aussi une oxydation qui les modifient dans le sens désiré.

Dans les nouveaux procédés on atteint le même résultat, mais plus rapidement, soit par des agents chimiques qui souvent outre-passent le but, soit en favorisant les réactions du rouissage primitif par des conditions physiques favorables. En Amérique, on pratique, sous le nom de procédé Schenk, un rouissage qui n'a pas, comme celui par immersion ordinaire, de graves inconvénients au point de vue hygiénique. Cette méthode, perfectionnée par M. Scrive, de Lille, fournit d'excellents produits.

Le lin est placé debout dans des cuves munies de faux fonds percés de trous et remplies d'eau maintenue à la température de 36°. Lorsque la fermentation putride commence à devenir sensible, on renouvelle l'eau chaude par de petits filets s'introduisant sous le faux fond, au milieu de la cuve et à la partie supérieure ; l'excédant de liquide s'écoule par un trop-plein. Au bout de 72 à 96 heures le rouissage est complet ; le lin est sorti, exprimé entre des cylindres et séché à l'étuve.

On a aussi proposé, pour dissoudre le principe gommeux, l'emploi de la chaux à froid et à chaud, celui des alcalis caustiques ou carbonatés ou de l'eau contenant $\frac{1}{200}$ d'acide sulfurique, ainsi que l'addition artificielle de ferments.

Le lin peut se cultiver à peu près partout. Les pays qui en produisent le plus sont l'Italie, l'Irlande, les bords de la Baltique, la Russie, la Sibérie, la Saxe, la Westphalie, la Hollande, la Belgique et le nord de la France.

(1) Rogé, *Bulletins de la Société industrielle*, t. XXXIV, p. 87, 138, 171, 216, 258, 301.

Les filaments du lin sont des tubes creux, cylindriques, rigides, ouverts par les deux bouts de $\frac{1}{45}$ à $\frac{1}{55}$ de millimètre de diamètre. Leur surface est lisse et offre des nœuds ou cloisons placées irrégulièrement mais dépourvues des petits appendices filamenteux que l'on observe sur le chanvre (fig. 9, pl. I).

La fibre du lin est enveloppée d'une matière incrustante jaune-grisâtre, beaucoup plus abondante que celle du coton et par conséquent plus facile à éliminer par le blanchiment. Quand il s'agit de tissu, on doit se préoccuper avant tout de faire disparaître les substances amylacées qui ont servi en forte proportion à parer la chaîne.

Le trempage à froid ou à tiède dans des solutions alcalines est moins avantageux que la macération dans une infusion d'orge germée, à une température qui ne doit pas dépasser 65°. L'agent actif de cette infusion est la diastase, matière azotée qui jouit à un haut degré du pouvoir de transformer l'amidon insoluble en dextrine soluble.

Le lessivage se fait avec des alcalis caustiques ou carbonatés, ou un mélange de ces produits, ou encore du savon de résine, à des températures comprises entre 45 et 60° et par coulages semblables à ceux des blanchisseurs. Dans d'autres fabriques on opère à l'ébullition, dans des appareils à projection comme pour le coton. Entre chaque lessivage on donne une exposition sur le pré pour commencer, puis plus tard une exposition suivie d'un passage en chlorure décolorant à 2° Baumé, d'un passage en acide, d'un rinçage et d'une saturation. Jusqu'à présent on n'a pas encore pu remplacer complétement et avec avantage l'exposition sur le pré par le chlore. Il est important de bien dégorger après chaque traitement.

Dans le blanchiment du lin la matière jaune incrustante ne peut être éliminée par une seule lessive et par un chlorage unique, les opérations doivent se répéter un grand nombre de fois. Chaque lessive en modifiant la partie superfi-

cielle de cette substance résineuse, la prédispose à l'oxydation, et la lessive suivante en enlevant les portions oxydées, prépare l'oxydation d'une nouvelle quantité. Ce n'est donc que progressivement et par des traitements alternatifs à l'alcali et au chlore que l'on atteint le but. Les filaments du lin servent à la préparation d'une foule de tissus et notamment des batistes et des dentelles.

Ils prennent moins facilement en teinture que ceux du coton, mais on peut augmenter leur pouvoir sous ce rapport en les mercérisant.

CHANVRE.

Ce que nous venons de dire du lin nous permet d'être beaucoup plus court dans l'exposé de l'histoire du chanvre.

La matière filamenteuse occupe, comme dans le lin, toute la longueur de la tige creuse de la plante et se trouve recouverte par une écorce ou chènevotte adhérente. Les opérations préliminaires sont les mêmes ; elles comprennent la récolte, l'égrainage, le rouissage et le teillage.

Le rouissage se pratique soit par exposition, soit par immersion dans des eaux dormantes. Le blanchiment se fait aux mêmes conditions que celui du lin ; mais il est plus long, car la matière incrustante est plus abondante et plus difficile à enlever.

Le chanvre, *cannabis sativa*, est une plante annuelle de 1,30 à 2,60 mètres de haut, originaire de l'ancien continent ; elle est dioïque. La tige femelle est plus forte que la tige mâle, mais elle donne moins de filasse dans le rapport de 16 à 22 p. 100. Il se cultive presque partout, et surtout dans le Dauphiné, la Limagne, l'Auvergne, l'Alsace, la Bretagne, l'Anjou, le Maine, la Lorraine.

Les filaments sont des tubes cylindriques creux, ouverts aux deux bouts, lisses et offrant des nœuds disposés irrégulièrement ; autour de ces nœuds on observe de petites villo-

sités. Le diamètre de la fibre est de $\frac{1}{20}$ à $\frac{1}{30}$ de millimètre. On aperçoit quelquefois l'extrémité de l'une des fibres divisée en pinceau (fig. 10, pl. I).

La corderie absorbe environ les trois cinquièmes du chanvre consommé en France; il sert encore à la préparation du fil et des toiles grossières, exigeant une certaine force.

MOYENS DE DISTINGUER LES FIBRES VÉGÉTALES ENTRE ELLES.

Les fibres végétales parfaitement blanchies représentent de la cellulose à peu près pure. Il semble donc évident que l'on ne peut recourir aux moyens chimiques pour les distinguer.

Cependant la destruction de la matière incrustante dans le lin et le chanvre n'est jamais tellement complète que celle-ci ne puisse être décelée par des réactifs convenables. MM. Boettger et Kuhlmann utilisent la coloration jaune-orange qu'elle prend sous l'influence des alcalis caustiques : Boettger propose de plonger les échantillons à essayer dans une solution bouillante de potasse caustique (1 partie de potasse et 1 partie eau). En exprimant entre des doubles de papier on trouve que les filaments du lin sont devenus jaune foncé, tandis que ceux du coton sont blancs ou jaune clair. D'après M. Kuhlmann, le coton écru plongé dans une solution froide et concentrée de potasse devient gris clair, le lin dans les mêmes circonstances passe au jaune orange.

M. Kindt utilise l'action destructive de l'acide sulfurique concentré et froid qui dissout les fils de coton bien avant ceux du chanvre et du lin.

Les fils de coton immergés dans l'huile et exprimés fortement restent opaques, le lin devient au contraire translucide.

M. Boussingault indique comme un excellent moyen pour reconnaître la fibre du phormium tenax à côté du chanvre et du lin, la coloration rouge qu'elle prend sous l'influence de l'acide nitrique à 36° chargé de vapeurs nitreuses. M. Vincent propose dans le même but l'action successive d'une solution

de chlore et d'ammoniaque qui développe également une couleur rouge avec le phormium tenax.

L'examen microscopique suffit le plus souvent et donne les caractères analytiques les plus sûrs. Le coton et le lin se distinguent facilement du chanvre par le diamètre des fibres. L'apparence aplatie et tordue sert à différencier le coton du lin, à moins que ce dernier n'ait subi une tension artificielle comme dans la fabrication des dentelles.

ÉPAISSISSANTS VÉGÉTAUX. AMIDON. FÉCULE. DEXTRINE. GOMMES.

Les principaux épaississants végétaux servant dans l'impression des tissus sont : l'amidon, la fécule, la farine (mélange de farine et de gluten), les diverses variétés d'amidon désagrégé et rendu soluble, telles qu'amidon grillé, léïocome, dextrine, gommeline, gomméine, gomme Tissot, gomme Lefèvre, gomme indigène ; les gommes proprement dites, gommes arabique et du Sénégal, gomme adragante, de Bassora, gomme du pays, gomme salabréda ; le salep, le sagou, la graine de lin, le lichen carragahen.

Tous ces corps appartiennent par leur composition à la classe des substances hydrocarbonées ; leur formule est la même que celle de la cellulose et leurs propriétés chimiques sont aussi très-voisines de celles de ce corps.

Matière amylacée. Amidon. Fécule. $C^6H^{10}O^5$ ou $\dot{C}^{12}H^{20}O^{10}$.

La matière amylacée est très-répandue dans l'économie végétale ; elle se présente toujours sous forme de grains organisés, de grosseur et de forme variables avec la plante qui l'élabore. Chaque grain est composé de couches concentriques superposées, de densités différentes, disposées par sections méridiennes autour d'un point visible au microscope, nommé hile ou ombilic. Il résulte de cet arrangement symétrique qu'un grain de fécule éclairé par de la lumière polarisée et vu au microscope, par l'intermédiaire d'une plaque de

spath d'Islande, offre une croix noire dont le centre coïncide avec le hile.

La constitution de l'amidon se révèle le mieux lorsque, après avoir chauffé le grain à 200°, on le gonfle avec de l'eau. Le tableau suivant donne la forme des principales variétés de matière amylacée, ainsi que leur grand diamètre exprimé en millièmes de millimètre (1).

Espèce végétale.	Forme.	Diamètre.
Canna gigantea.....	ovoïde allongé.....	175
Pommes de terre.....	ovoïde.....	183
Fèves (cotylédons).....	allongée (hile linéaire)...	75
Blé.....	sphérique.....	45 à 50
Sagou.....	ovoïde avec section plane.	35
Maïs.....	polyèdre arrondi.....	24
Betterave (graine).....	globuleuse.....	4
Chenopodium quinoa... (graine).....	—	2

La matière amylacée est logée dans les cavité du tissu cellulaire végétal. Elle se rencontre le plus ordinairement dans la moelle des troncs (palmiers-sagou), dans le périsperme et les cotylédons des graines (légumineuses-céréales); dans les tubercules, les racines et les bulbes (bryone, rhubarbe, carotte, guimauve, réglisse, manioc, iris, pommes de terre, patate, lis, tulipes); dans les fruits (chêne, châtaignier, marronnier d'Inde, sarrasin), dans les lichens, etc.

On n'utilise guère, à l'état de pureté, que la matière amylacée des céréales ou amidon proprement dit, celle des pommes de terre ou fécule et l'amidon de marron d'Inde.

L'amidon conservé à l'air retient de l'eau qui n'est pas chimiquement combinée , mais seulement fixée par une force d'attraction moléculaire et dont la proportion varie avec l'état hygrométrique de l'atmosphère ; elle s'élève à :

45,45 p. 100 pour l'amidon égoutté le plus possible.
35,70 — — conservé dans de l'air saturé d'humidité.

(1) Payen, *Chimie industrielle*, p. 456, 3e édit.

18,18 p. 100	pour l'amidon	dans de l'air à 20° et à 0°,6 d'humidité (état hygrométrique).
10	—	—	à 15° dans le vide sec.
0	—	—	à 100° dans le vide sec.

Complétement sec, il forme une poudre très-mobile ; il est incolore, inodore, sans saveur. Son insolubilité complète dans l'eau froide n'est pas encore établie d'une manière certaine ; les opinions sont partagées à cet égard. Quelques chimistes affirment qu'en broyant la fécule avec du sable quartzeux, elle cède à l'eau froide une partie de sa substance, et qu'en filtrant, on obtient une véritable solution qui bleuit par l'iode et précipite par l'alcool et le sous-acétate de plomb (1).

Si ces observations sont exactes, chaque grain de fécule serait formé d'une partie insoluble et d'une autre soluble ; les deux produits étant isomères. Les observations de M. Béchamp rendent cette manière de voir très-probable. En effet, il est parvenu à faire subir à l'amidon une transposition moléculaire qui le rend complétement soluble, tout en lui conservant la propreté de bleuir par l'iode (2). On arrive à ce résultat, 1° en chauffant pendant quelque temps à 100° la fécule avec de l'acide acétique monohydraté ; 2° par l'action ménagée de l'acide acétique ordinaire, des acides sulfurique et nitrique concentrés ; 3° par la réduction de la xyloïdine ou nitramidine au moyen du chlorure ferreux. 4° Enfin dans toutes les circonstances où l'amidon se change en dextrine, il passe d'abord par un état transitoire auquel M. Béchamp donne le nom de fécule soluble, vu que, sauf l'insolubilité, il possède tous les caractères de la matière amylacée.

La fécule soluble exerce sur la lumière polarisée une rotation vers la droite très-énergique $[\alpha]\,j = 211°,0$.

En présence de l'eau chaude la partie insoluble de la fécule éprouve des changements physiques remarquables. Les feuillets qui composent chaque grain se gonflent en s'imbi-

(1) *Annales de Poggendorf*, t. CVI, p. 497 ; t. CVIII, p. 359 ; t. CIX, p. 648.
(2) *Annales de chimie et de physique* IIIe série, t. XLVIII, p. 458.

bant, se séparent, et la masse ramollie, devenue demi-transparente et gélatineuse, occupe un volume beaucoup plus considérable ; de sorte que, si l'eau n'est pas en proportion trop forte, le tout se prend en une masse épaisse connue sous le nom d'empois ; dans le cas contraire, on peut croire à une véritable solution, d'autant plus que le liquide filtré bleuit par l'iode ; cependant il n'en est rien. L'opalescence du liquide et le dépôt qui s'y forme après congélation et fusion de la glace prouvent qu'il y avait eu simple désagrégation.

Un des phénomènes les plus intéressants de l'histoire de l'amidon, celui qui domine tous les autres, est sa transformation en dextrine et en sucre sous des influences variées. La dextrine possède la même composition que l'amidon ; de l'un à l'autre il n'y a donc qu'un changement moléculaire, et la fécule soluble de M. Béchamp représente un état intermédiaire plus voisin de la dextrine que de l'amidon. Quant à la glucose, elle diffère par une molécule d'eau en plus et sa formation est accompagnée d'hydratation.

Voici en résumé quelles sont les conditions de ces réactions : 1° Par l'action prolongée de l'eau seule à une température de 150°, la transformation peut aller jusqu'à la génération de glucose. Au début l'amidon se change en une substance finement granuleuse, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude.

2° Sous l'influence de la chaleur sèche, (200°) il ne se forme que de la dextrine.

3° L'eau bouillante additionnée de quelques centièmes d'acide sulfurique ou d'un autre acide minéral fort fait passer l'amidon à l'état de fécule soluble, de dextrine, et enfin de glucose.

4° Enfin, l'orge germée contient un principe azoté, la diastase, remarquable par l'énergie avec laquelle il transforme l'amidon en dextrine et en sucre soit à la température ordinaire, soit à des températures plus élevées, mais ne dépassant pas 75°. Il ne faut qu'une très-petite quantité de dia-

stase pour agir sur la fécule ou l'empois ($\frac{1}{1000}$). Beaucoup de liquides de l'organisme animal (salive, sucs pancréatique et intestinal, etc.) renferment des matières azotées dont l'effet est le même que celui de la diastase.

La propriété de la diastase a donné à M. Schlieper (1) l'idée d'ajouter ce produit aux bains de bouse afin de mieux dissoudre l'amidon qui sert à épaissir les mordants. Le dégorgeage devient en effet plus facile. M. Mathias Paraf se sert de la diastase pour désapprêter les tissus.

Pour 600 mètres de calicot fortement apprêté on emploie une infusion filtrée de 600 à 700 grammes d'orge germée moulue, faite à la température de 50° environ, durant une demi-heure.

L'iode libre colore l'empois en beau bleu ; cette coloration disparaît sous l'influence de la chaleur ; on l'utilise comme réactif très-sensible de l'un ou de l'autre corps.

Certaines substances, et notamment les sulfates, peuvent masquer, jusqu'à une certaine limite, le phénomène (2).

L'acide sulfurique concentré s'unit à froid avec la matière amylacée en donnant un acide sulfoconjugué ; à chaud, il la noircit. Les alcalis et les acides minéraux étendus la gonflent et la désagrégent partiellement, même à la température ordinaire.

Sous l'influence de l'acide nitrique fumant et froid, ou d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique, l'amidon se change en un produit nitré explosible, la xyloïdine. A chaud, l'acide azotique l'oxyde énergiquement en le transformant en acide oxalique.

L'empois d'amidon s'acidifie peu à peu à l'air et donne de l'acide lactique. Le réactif de Schweitzer est sans influence sur lui.

Nous ne nous arrêterons pas aux procédés d'extraction de l'amidon et de la fécule ; ils sont pour la plupart fondés sur

(1) *Bulletins de la Société industrielle*, t. XXXI, p. 84.
(2) Goppelsroeder. *Bulletins de la Société industrielle*, t. XXXIII, p. 237.

l'action mécanique de l'eau qui entraîne les granules et les sépare du gluten et du son, ou des débris du tissu cellulaire des pommes de terre. Quelquefois on détermine la décomposition du gluten et sa solution, en maintenant la farine trempée dans l'eau, où il se développe une fermentation acide et putride. Dans tous les cas, le produit déposé après repos au sein de l'eau est exprimé et séché à l'air libre ou à l'étuve.

En perdant son eau, le pain d'amidon se divise en petits fragments prismatiques irréguliers. Les amidonniers donnent à ce phénomène le nom de cristallisation, bien qu'il n'ait aucun rapport avec ce genre de production, et qu'il soit uniquement dû au retrait irrégulier de la masse. La fécule de pommes de terre se réduit en poudre en se desséchant. On falsifie l'amidon de blé en y incorporant une certaine quantité de fécule de pomme de terre ou d'autres fécules d'un prix moins élevé. L'examen microscopique constitue le meilleur moyen de déceler cette fraude ; les granules de fécule ont en effet un diamètre beaucoup plus grand (185 millimètres au lieu de 45). A défaut de microscope, on peut broyer le produit à sec dans un mortier de porcelaine verni, délayer dans l'eau et filtrer ; si le liquide qui passe bleuit par l'iode, on doit admettre la présence de la fécule.

La farine de légumineuses se reconnaît par la présence de fragments de tissu cellulaire polyédrique qui deviennent apparents au microscope lorsqu'on a désagrégé l'amidon par une lessive alcaline ; ou bien encore par les taches rouges qui se développent lorsqu'on soumet la substance à l'action successive des vapeurs nitriques et ammoniacales.

La fécule est quelquefois mélangée à des proportions plus ou moins fortes de matières minérales blanches, telles que gypse, sulfate de baryum. Une simple incinération suffit pour faire apprécier cette sophistication.

Dans tous les cas il convient de comparer les qualités de l'empois fourni par des proportions déterminées d'amidon

ou de fécule et d'eau, avec celles données par un produit normal et pur. Ainsi on peut préparer deux couleurs, l'une avec l'amidon à essayer, l'autre avec le type, et on juge comment elles se comportent à l'impression, toutes choses étant égales d'ailleurs.

Les principales applications de la fécule et de l'amidon sont: l'apprêt des tissus, le parement de la chaîne, le collage des papiers, l'épaississage des couleurs d'impression sur étoffes; la fabrication de la dextrine, de la glucose, et par l'intermédiaire de cette dernière la préparation de l'alcool. On emploie aussi des produits formés exclusivement ou partiellement de fécule, comme substances alimentaires.

L'amidon est un des corps qui épaississent le plus fortement, eu égard au poids, aussi convient-il pour les nuances foncées, surtout quand les impressions doivent être fines, ce qui est le cas pour le rouleau. Souvent on le mélange à l'amidon grillé.

On l'emploie beaucoup, pur ou avec ce dernier, pour épaissir les mordants.

Pour cuire une couleur à l'amidon, on délaye ce corps à froid avec le liquide, on élève peu à peu la température en remuant toujours. Arrivée à 100°, la couleur devient très-épaisse; par une cuisson plus prolongée, elle s'amincit un peu et peut alors servir. Il faut éviter d'y ajouter des acides forts qui dissoudraient l'amidon en le convertissant en dextrine. La soude et les couleurs alcalines désagrégent l'amidon à froid et le transforment en empois.

Dans les couleurs pour planche, la proportion d'amidon est environ de 100 grammes par litre de liquide; pour rouleau, elle est de 150 à 200 grammes.

La fécule de pomme de terre n'est jamais employée que pour les apprêts, car elle épaissit mal les couleurs. On peut dire la même chose de la fécule de riz.

Dans certains pays, on fait usage du sagou véritable qu'on a soin de blanchir préalablement au chlore.

Le salep, le sagou et la farine sont des épaississants du même ordre que l'amidon. Cette dernière se distingue des autres par la présence du gluten qui donne aux couleurs un grand degré d'épaisseur (1).

DEXTRINE OU AMIDON DÉSAGRÉGÉ.

Nous connaissons déjà les conditions générales de sa formation.

La dextrine pure est blanche, d'une saveur fade un peu sucrée ; soluble dans l'eau en toutes proportions, elle forme avec elle un liquide épais, filant et visqueux. Elle est insoluble dans l'alcool qui la précipite de ses solutions aqueuses en flocons amorphes. Elle dévie fortement à droite le plan de la lumière polarisée (pouvoir spécifique : 138°,68). L'acide nitrique chaud la transforme en acide oxalique sans mélange d'acide mucique.

Ses solutions ne précipitent par les acétates neutre ou basique de plomb qu'après l'addition d'ammoniaque ; elles ne précipitent pas par les sels ferriques, mais par le chlorure d'étain.

L'iode ne la colore pas ; elle réduit une solution chaude et alcaline de bioxyde de cuivre, en donnant un dépôt rouge de protoxyde ou oxydule (distinction d'avec les gommes).

La dextrine sert comme matière alimentaire et comme substance collante dans la préparation de bandages inamovibles en chirurgie. Ses principales applications sont pour l'apprêt des tissus et l'épaississage des couleurs d'impression. On emploie à cet effet divers produits dont les qualités varient selon la nature de la méthode employée pour désagréger l'amidon ou la fécule ; aussi ne peut-on pas les faire servir indifféremment aux mêmes usages.

Ce sont :

(1) Tout ce qui concerne l'emploi des épaississants végétaux dans l'impression des tissus est le résumé d'une discussion ouverte au sein du Comité de chimie et de notes manuscrites fournies par M. Armand Dollfus.

1° L'amidon grillé ou amidon torréfié à une température qui ne doit pas dépasser 200°.

Malgré les perfectionnements introduits dans le mode de grillage, le produit obtenu offre toujours une couleur jaunâtre et ses solutions sont foncées en teinte. Il peut du reste être plus ou moins grillé, suivant les besoins de l'industrie qui le consomme, et renfermer par conséquent des quantités variables d'amidon intact. Son pouvoir épaississant est d'autant plus faible qu'il est parfaitement grillé. Si la transformation est complète, il en faut cinq à six fois autant que d'amidon pour épaissir au même degré le même volume de liquide. Ce corps se rapproche de la gomme ; il sert surtout à épaissir les mordants, pour imprimer de grandes masses, telles que fonds. Il est inutile de cuire les couleurs avec cet épaississant qui est en grande partie soluble à froid. Comme il est coloré, il ne convient pas pour les nuances claires qu'il altère ; il n'a pas tout à fait la cohésion de la gomme et s'emploie surtout pour le rouleau.

2° La léïocome ou fécule grillée se rapproche beaucoup de l'amidon grillé par ses qualités, mais elle est plus gommeuse. Elle se vend comme lui plus ou moins grillée, mais elle convient le plus, fortement grillée ; elle donne alors une solution presque limpide. Si elle n'était pas si colorée, elle remplacerait la gomme dans beaucoup de cas. On ne peut en faire usage que pour les couleurs foncées, par exemple, les couleurs vapeur sur laine, telles que le noir, le grenat, le puce, le bois, etc,; elle remplace alors la gomme, sans toutefois l'égaler. On s'en sert encore pour épaissir les mordants, surtout ceux de fer. La léïocome se dissout mieux que l'amidon grillé.

3° Sous les noms de dextrine, gommeline, gomméine, gomme Tissot, gomme Lefèvre, gomme double, gomme indigène, etc., on trouve dans le commerce différents épaississants préparés avec la fécule et quelquefois mêlés à d'autres épaississants. Ils diffèrent de la léïocome et de l'amidon grillé

par une nuance beaucoup plus claire, et sont quelquefois incolores comme la gommeline, ou légèrement jaunâtres comme la dextrine. Ces produits se préparent, soit d'après le procédé de M. Payen, en humectant la fécule d'acide nitrique préalablement étendu d'eau, et en séchant à l'air, puis à l'étuve chaude, de manière à expulser toute trace d'acide nitrique ; soit par l'action désagrégeante de l'eau bouillante contenant quelques centièmes d'acide sulfurique, ou de la diastase.

Ils n'ont qu'un emploi assez restreint dans la préparation de quelques couleurs (bleus vapeur, par exemple) ; car ils ont l'inconvénient de produire facilement des coulages. Il est assez difficile d'établir une nomenclature de toutes ces drogues et de leurs usages spéciaux. Souvent, une modification insignifiante en apparence dans le mode de préparation ou dans le dosage du mélange leur communique des qualités spéciales qui, en leur permettant de remplir certaines indications, déterminent leur emploi dans un cas donné, et leur donnent par là une certaine importance pratique.

Tous les dérivés de l'amidon et de la fécule agissent comme réducteurs et empêchent l'oxydation des couleurs, la léïocome plus que l'amidon grillé. Les couleurs à la dextrine ne se conservent pas toujours aussi bien que celles à la gomme.

Ce sont les apprêts qui en consomment les plus fortes proportions.

GOMMES PROPREMENT DITES.

On distingue quatre espèces principales de gommes :

1° Les gommes solubles (arabique et Sénégal, et Salabréda) ;

2° La gomme adragante ;

3° La gomme de Bassora ;

4° La gomme du pays.

Les deux premières seules servent comme épaississants et doivent fixer notre attention.

GOMMES SOLUBLES APPARTENANT AU TYPE ARABIQUE.

Les trois variétés commerciales sont la gomme arabique, la gomme Sénégal et la gomme Salabréda.

Les gommes arabique et Sénégal sont dures, plus ou moins blanches ou rousses, et en morceaux irrégulièrement arrondis, d'une grosseur variable. La gomme du Sénégal est généralement en fragments plus volumineux que la gomme arabique ; elle est aussi plus hygroscopique et plus colorée. Celle-ci a si peu d'affinité pour l'eau qu'elle se brise sans peine sous l'influence de la sécheresse, en sorte que la friabilité est son caractère le plus saillant.

La gomme arabique se dissout plus aisément dans l'eau, et donne une solution moins acide; ce qui la rend essentiellement apte à l'épaississement des mordants clairs, ainsi que des couleurs délicates; mais ses solutions sont plus rapidement coagulées par les sels métalliques basiques que celles de la gomme Sénégal.

Fig. 7.

Quant à la gomme Salabréda, qui est généralement de la plus grande blancheur, et sous forme de vermicelles contournés, elle donne une solution d'abord incolore, mais qui brunit si rapidement à l'air que peu d'heures suffisent quelquefois pour lui donner l'aspect d'une dissolution de réglisse.

Les gommes solubles sont sécrétées par différentes es-

pèces d'acacia (*fig.* 7), qui croissent en Arabie, en Égypte et au Sénégal, et dont les principales sont : l'*Acacia vera* (Arabie, Afrique, Égypte et Sénégal), *A. arabica* (Arabie et Inde), etc.

La solution des gommes se fait pour ainsi dire en toutes proportions, bien que lentement, surtout si elles ne sont pas pulvérisées. Le liquide obtenu est visqueux, filant, épais, homogène et transparent. Les diverses sortes de gommes solubles sont presque exclusivement composées d'un principe immédiat, appelé *arabine*, mélangé à une petite quantité d'un sel de chaux à acide organique, de chlorures de calcium et de potassium et d'acétate de chaux.

D'après les recherches récentes de M. Fremy (1), l'arabine serait une combinaison d'un acide organique, qu'il appelle acide gummique, avec de la chaux (2 à 3 p. 100). Cette chaux ne peut être éliminée que par l'intervention d'acides énergiques, tels que les acides sulfurique ou oxalique ; l'acide gummique, en devenant libre, passe ordinairement alors à l'état d'une modification insoluble, l'acide métagummique. Celui-ci, sous l'influence simultanée de la chaleur et d'une petite quantité d'hydrates de potasse, de soude ou de chaux, repasse à sa modification soluble, l'acide gummique, dont la combinaison calcaire représente l'arabine naturelle.

L'arabine est précipitée de ses solutions aqueuses par l'alcool, car elle est insoluble dans l'alcool étendu.

Les sels ferriques, le nitrate de mercure, le sous-nitrate et le sous-acétate de plomb la coagulent ; le précipité renferme l'acide gummique combiné aux oxydes métalliques.

L'acide azotique bouillant oxyde la gomme arabique et la convertit en acides oxalique, tartrique et mucique.

Les solutions de gomme dévient à gauche le plan de polarisation de la lumière ; abandonnées à elles-mêmes, elles se changent en glucose au bout d'un temps assez long ; mais

(1) Pelouze et Fremy, *Traité de chimie générale*, 3e édit., t. IV, p. 819.

elles prennent rapidement une réaction acide, point qu'il ne faut pas perdre de vue dans l'emploi de la gomme comme épaississant des couleurs.

L'ébullition prolongée avec les acides minéraux étendus donne également lieu à la transformation glucosique.

Les gommes solubles ne réduisent pas la solution de tartrate sodico-cuivrique, mais elles acquièrent cette propriété orsqu'elles sont chauffées avec de l'eau à une température de 150 à 160°, en vase clos. (Ortlieb.)

Usages. — La gomme du Sénégal est l'épaississant par excellence, surtout pour l'impression à la main qui exige, en général, des couleurs plus liquides, et, par conséquent, ayant plus de cohésion que celles au rouleau. L'impression sur laine et soie en consomme de grandes quantités.

Il y a des dessins fins au rouleau qui ne peuvent se faire qu'à la gomme. Son emploi est des plus commodes ; réduite en poudre, on peut l'ajouter telle quelle aux couleurs ; elle se dissout, en effet, à froid, ou mieux sous l'influence d'une légère élévation de température.

Pour étendre les couleurs, on se sert de l'eau de gomme préparée à l'avance, en dissolvant la gomme entière avec de l'eau à 60° ou à l'ébullition, et en laissant déposer les impuretés, puis en tamisant. Les dosages généralement employés sont de 700 à 750 grammes de gomme pour 1 litre d'eau. On prépare aussi des solutions d'un kilogramme de gomme par litre d'eau pour ajouter à des mélanges trop fluides, ou de 500 grammes par litre pour des couleurs trop épaisses.

Souvent on ajoute l'eau de gomme à l'eau albumineuse, mais on fait perdre ainsi à l'albumine une partie de son efficacité comme fixateur plastique.

La gomme se mélange mal avec les autres épaississants, sauf la terre de pipe. Sa nature acide ne la rend pas propre à épaissir toutes les couleurs ; les mordants, par exemple, deviennent plus faibles sous son influence, et souvent ne pren-

nent pas du tout. La gomme Sénégal permet mieux que toute autre substance d'étendre les couleurs pour fonds. Elle a des propriétés différentes suivant qu'elle est dissoute directement dans une couleur ou employée en solutions préparées d'avance ; ainsi, dans les fonds laine, l'usage de l'eau de gomme donne lieu à des accidents qui ne se présentent pas si l'on procède par dissolution directe. Cet effet est certainement une conséquence de la rapidité avec laquelle l'eau de gomme s'acidifie ; car on l'évite en se servant d'eau de gomme fraîche.

Il convient d'observer ici que l'eau de gomme bouillie ne fermente plus.

Les acides végétaux qui précipitent la chaux donnent dans l'eau de gomme des dépôts très-sensibles, observés lorsque ces acides interviennent dans la préparation d'une couleur.

La gomme ajoutée à l'empois d'amidon la rend immédiatement beaucoup plus fluide, et en général tout épaississant visqueux ajouté à des épaississants gélatineux les amincit.

La gomme en morceaux ou en sortes est peu susceptible de falsifications, il n'en est pas de même pour le produit pulvérisé ; on peut alors y incorporer toutes espèces de substances ; aussi est-ce sous la première forme que les fabricants l'achètent.

Cependant les qualités pratiques de la gomme peuvent varier dans certaines limites, et il convient de la soumettre à des essais avant de l'adopter dans la préparation des couleurs.

Nous empruntons les détails suivants sur l'essai des gommes à l'intéressant mémoire publié par M. Sacc et au rapport de M. Iwan Schlumberger (1).

Les gommes Salabréda et Sénégal sont quelquefois mélan-

(1) *Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XXVIII, p. 107.

gées à des gommes insolubles dans l'eau ; elles se gonflent alors beaucoup dans l'eau, sans donner de liquide limpide. Cette altération est facile à reconnaître lorsqu'on dissout la gomme en gros morceaux et non en poudre, parce qu'alors toute la partie insoluble reste sous forme de masses volumineuses, bien agglomérées et très-visibles.

Pour qu'une gomme soit applicable à tous les usages auxquels on la destine dans la fabrication des tissus peints, il faut, 1° qu'elle ne ternisse pas l'éclat des couleurs délicates et qu'elle n'affaiblisse pas les mordants ; 2° qu'elle ne se coagule pas avec certaines couleurs ; 3° qu'elle épaississe aussi fortement que possible l'eau dans laquelle on la fait dissoudre.

Afin de juger l'action des gommes sur les matières colorantes, on choisit une des couleurs les plus délicates, par exemple, le rose laine à la cochenille ou à la fuchsine, on imprime sur laine pure, on vaporise et on lave. La couleur obtenue doit être d'un beau rose tendre sans aucune teinte de jaune.

Quant à l'action que les gommes exercent sur la force des mordants, elle est excessivement variable, et on peut en juger à l'avance par leur degré d'acidité ; il est clair qu'elles les attaquent d'autant plus fortement qu'elles sont plus acides. Cet inconvénient, rare pour la gomme arabique, amène souvent de graves accidents de fabrication quand on emploie des gommes acides à l'épaississage des mordants rose clair. Pour apprécier la force dissolvante exercée par la gomme sur les mordants, on imprime un mordant rose clair épaissi avec la gomme à essayer ($\frac{1}{32}$ de litre acétate d'alumine à 500 grammes alun par litre, $\frac{15}{32}$ d'eau et 250 grammes gomme en poudre) ; on chauffe le tout en remuant bien et on ajoute jusqu'à complet refroidissement. Ce mordant, dégommé après douze heures d'étendage, teint en garance et savonné, doit fournir un joli rose vif ; tandis que les gommes acides ne laissent presque rien sur le tissu.

Le degré de viscosité est une des qualités les plus importantes à déterminer, car les frais de fabrication augmentent avec le défaut de viscosité.

Ainsi une fabrique qui consomme 60 000 kilogrammes de gomme première qualité par an (Wesserling, mémoire de M. Sacc) valant 88 000 francs, en userait 6 000 kilogrammes de plus si la viscosité était diminuée dans la proportion de $\frac{1}{10}$ et dépenserait par conséquent 8 800 francs de plus.

On mesure cette donnée au moyen d'appareils appelés *viscosimètres*.

Un des plus simples se compose d'un entonnoir à douille étirée en pointe effilée. On y verse la solution de gomme faite toujours dans les mêmes proportions et on note la durée de l'écoulement ; elle est d'autant plus grande que la gomme épaissit davantage.

M. Ochs a imaginé un viscosimètre qui sert généralement à Mulhouse. Il se compose d'un cylindre en fer-blanc de 9 centimètres de haut sur 45 millimètres de diamètre, fermé à une de ses extrémités par un fond plat percé d'un trou central de 4 millimètres. A 7 ou 8 centimètres plus bas est un poids porté par deux branches de fil de laiton reliées au cylindre ; il a pour but de le maintenir verticalement dans le liquide et de le solliciter à s'enfoncer dans la couleur à mesure que celle-ci s'introduit par l'orifice du fond plat. Plus une couleur est mince, plus le viscosimètre s'y enfonce vite, et plus elle est visqueuse et épaisse, plus il faut de secondes pour atteindre le même but.

En gardant en note, pour les mêmes couleurs et les mêmes impressions, les nombres de secondes nécessaires, on arrive à des résultats d'une constance parfaite.

Sur l'eau pure l'appareil précédent met 12ˢ à se remplir, sur une couleur peu épaisse à la gomme il faut 40 à 50ˢ. Suivant les divers genres de gravure, il convient que la couleur mette pour emplir le viscosimètre de 80 à 200ˢ environ. On voit donc par là qu'une latitude assez grande permet de

comparer d'une manière pratique les diverses solutions de gomme.

Pour l'essai on fait dissoudre 250 gram. de gomme dans 500 gram. d'eau.

Il ne faut pas perdre de vue que le degré d'épaisseur d'une solution et par conséquent la viscosité varient avec la température ambiante. Les expériences doivent donc toujours se faire contradictoirement avec une gomme type, et à une température constante et moyenne (15°).

M. Sacc propose simplement l'emploi de l'aréomètre; mais les indications de cet instrument ne sont pas de nature à remplacer celles du viscosimètre.

Ces différentes méthodes conviennent aussi pour apprécier la valeur des nombreuses variétés de dextrine (1).

Gomme adragante. — Elle est produite par un astragale (*astragalus verus*) qui croît dans les provinces septentrionales de la Perse, de l'Asie Mineure et de l'Arménie (*fig.* 8).

On la vend en filets vermiculés ou en plaques avec des élévations arquées ; elle est blanche ou jaunâtre et contient toujours des grains de fécule. Sous l'influence de l'eau, la gomme adragante se gonfle beaucoup en donnant un épais mucilage, sans néanmoins se dissoudre. Elle est composée d'environ 50 pour 100 d'arabine soluble, le reste est la bassorine ou plutôt l'acide métagummique insoluble, ou au moins un principe analogue qui est susceptible de se dissoudre sous l'influence de la chaleur et des alcalis. L'ébullition très-prolongée de la bassorine avec l'eau pure suffit pour la rendre soluble.

Dans les applications de la gomme adragante comme épaississant on ne se contente pas de la faire gonfler ; on l'abandonne 24 heures à froid, avec de l'eau, puis on la fait cuire plusieurs heures (4 à 6) jusqu'à ce que le liquide épais soit bien homogène et liant.

(1) Depuis l'impression de cet article, M. Josué Heillmann fils a construit un viscosimètre très-ingénieux et d'une grande sensibilité : voir aux additions du tome I.

Pour un litre d'eau on emploie 60 à 100 gram. de gomme adragante. La solution est épaisse, presque incolore, mais elle

Fig. 8.

n'a pas beaucoup de cohésion ; aussi ne peut-elle pas remplacer l'eau de gomme dans la plupart de ses usages. Par contre elle sert très-avantageusement en mélange avec l'albumine; les nuances sont moins opaques qu'avec la gomme Sénégal, plus solides et la couleur mousse moins.

Employée dans les couleurs vapeur ou d'application, elle donne plus de solidité à l'impression ; les couleurs déchargent moins au lavage ; pour certains genres on peut même négliger le lavage.

Le mélange de gomme adragante et d'albumine convient pour le rouleau. L'eau de gomme adragante se mêle bien à l'albumine du sang ; pour cet usage il convient de neutraliser par de l'ammoniaque l'acide faible qu'elle renferme. En mélange avec la gomme Sénégal elle sert pour fondus.

Au lieu de cuire la gomme adragante à la pression ordinaire, on peut opérer en chaudière close à 4 ou 5 atmosphères ; au bout d'un quart d'heure à vingt minutes, on atteint le résultat voulu. Cette remarque s'applique aussi à la préparation de l'empois d'amidon (1).

Pour l'essai d'une gomme adragante on en prend 18 gram. par demi-litre d'eau, on fait cuire et on compare la viscosité du liquide à celle d'une solution de même titre préparée avec un produit type.

Les graines de lin, de coings et d'autres fruits encore fournissent des mucilages épais, lorsqu'on les traite par l'eau chaude. Ce ne sont pas de véritables solutions, mais seulement le résultat du gonflement exagéré de certains principes organisés. La composition de ces mucilages quelquefois employés pour épaissir les couleurs, les rapproche des gommes.

Le lichen carragahen donne un épaississant du même genre. L'usage de ces produits dans l'impression est très-restreint.

M. Camille Koechlin a bien voulu ajouter la notice suivante à ce chapitre relatif aux épaississants végétaux :

« Il est difficile de préciser la proportion des épaississants nécessaire pour la préparation des couleurs, cette proportion se graduant non-seulement sur le plus ou moins de viscosité naturelle des dissolutions et sur leur densité, mais encore, sur l'action chimique de ces dissolutions sur les épaississants. Ainsi, tandis qu'il faudrait 125 à 160 gram. d'amidon pour des dissolutions indifférentes ou rendues simplement acides après cuisson, il en faudrait moitié moins s'il s'agissait de sels coagulants, tels que les dissolutions concentrées de sesquioxydes, ou encore si la dissolution était caustique (soude, etc.).

D'un autre côté avec des sulfates il n'y aurait aucune épaisseur, liquéfaction complète même avec 300 grammes d'amidon.

(1) *Communication verbale* de M. Horace Koechlin.

Avec la gomme, 200 à 300 gram. sont souvent plus que suffisants lorsqu'il s'agit de dissolutions de sesquioxydes (qui forment généralement la classe des mordants), tandis qu'il faut le double de cette quantité pour les cas normaux des dissolutions indifférentes, protosels, etc.

Un sel est d'autant plus coagulant qu'il est plus basique. Les sesquioxydes sont coagulants, les protosels ne le sont pas.

Il faut éviter en général l'état de coagulation à quelque degré qu'il soit et ne pas le rechercher comme question d'économie, en raison de son influence peu favorable à la pénétration dans les pores du tissu.

Les épaississants, et cela se conçoit en raison de leur analogie de composition avec la cellulose, annulent une grande partie du composé destiné au tissu. On dirait même qu'ils se teignent et se saturent en premier. On obtiendra donc d'autant plus foncé, ou d'autant plus intense, ou enfin on fixera d'autant plus sur le tissu qu'on aura pu incorporer le moins de substance épaississante dans la couleur.

Malheureusement les épaississants les plus forts, tels que l'adragante et l'amidon, ne fournissent pas, en raison de leur état gélatineux, d'impressions aussi bonnes que les épaississants visqueux et fluides tels que les gommes naturelles et artificielles.

Au sujet de cette soustraction proportionnée à la quantité en poids des épaississants, on peut citer une anomalie assez singulière ; c'est que la gomme dont il faut de un tiers à un quart de moins en poids que d'amidon torréfié ou que de léiocome ou que de dextrine, et qui pour cette raison, abstraction faite de l'action réductrice dont elle est privée, donne déjà des nuances d'autant plus intenses, se comporte d'une manière toute différente lorsqu'il s'agit de mordants d'acétate. Ainsi de l'acétate ferreux donne des tons plus pâles avec la gomme, qu'avec les amidons torréfiés ou les dextrines. Cette action toutefois, que certaines personnes

attribuent à l'acidité de la gomme, ne paraît être due qu'à un effet hygrométrique ; car, pour peu qu'on ajoute à la couleur gommée de la glycérine ou du sel ammoniac, on restitue à la gomme toute la valeur de sa supériorité.

Les mordants épaissis à la gomme imprègnent infiniment mieux le coton mort que les mordants épaissis par les autres épaississants ; en d'autres termes, le coton mort ne s'apercevra pas ou s'apercevra moins à la gomme.

Les mordants du reste, à partir d'un certain état de concentration, ne sont plus sensibles au coton mort. » (Camille Koechlin.)

CHAPITRE III

FIBRES D'ORIGINE ANIMALE. ÉPAISSISSANTS D'ORIGINE ANIMALE.

La division des fibres, d'après leur origine ou leur source, a d'autant plus d'importance en pratique qu'elle s'appuie sur une différence profonde dans la composition et les propriétés chimiques.

Nous trouvons entre la laine et la soie sécrétées par des animaux un lien de parenté analogue à celui que nous ont offert le chanvre, le lin et le coton. Si ces derniers se rattachent aux principes immédiats neutres hydrocarbonés, la laine et la soie appartiennent à la classe des substances albuminoïdes, caractérisées par la présence constante de l'azote, et quelquefois du soufre, parmi leurs éléments constitutifs.

Nous commencerons donc par esquisser les propriétés générales des corps de ce groupe et nous passerons ensuite à ce qui concerne plus spécialement les deux seules substances filamenteuses animales employées par l'industrie.

L'analogie nous conduit à placer ici l'histoire de l'albumine, de la caséine, du gluten, de la fibrine et de la gélatine, corps qui jouent un rôle important dans la fixation et la préparation des couleurs d'impression.

SUBSTANCES ALBUMINOIDES (1).

Elles forment un groupe naturel de substances organiques très-voisines de l'albumine par la composition, les caractères physico-chimiques et le rôle physiologique.

Toutes les matières azotées de l'économie animale appartiennent à cette classe de corps ou en dérivent par des altérations plus ou moins profondes. Dans les plantes leur importance est moindre, à n'en juger que par la quantité ; mais l'expérience prouve qu'elles interviennent aussi comme principes indispensables à leur développement.

Le nombre des substances albuminoïdes est très-considérable, si l'on admet toutes les espèces établies par les auteurs qui se sont occupés de cette question ; mais les différences observées sont souvent si faibles et si peu tranchées, qu'il est difficile, même après un examen approfondi, de se faire une opinion sur la réalité de ces divisions. Nous ne citerons ici que les espèces offrant de l'intérêt pour les questions que nous avons en vue. Ce sont : l'albumine, la fibrine (animale et végétale ou gluten), la caséine, la diastase de l'orge germée.

Les autres substances plastiques de l'organisme animal, telles que les productions épidermiques (laine), la fibroïne de la soie, la gélatine et les tissus à gélatine se rapprochent des matières albuminoïdes proprement dites, mais s'en distinguent cependant assez nettement pour qu'il soit utile d'en former des groupes séparés.

Le tableau suivant donne la composition comparée de ces corps, dont beaucoup, on le verra, ne représentent que des modifications moléculaires les uns des autres.

	Albumine Fibrine Caséine.	Productions épidermiques.	Tissus à gélatine.	Fibroïne.
Carbone.....	53,5	50,6	49,38	50,5
Hydrogène.....	7,1	7,0	6,51	7,0

(1) Voir, pour plus de détails, Gerhardt, *Traité de chimie organique*, t. IX, p. 430 et suivantes.

Azote.....	15,8	17,5	17,6	18,0
Oxygène.....	19,8	22,6	26,5	24,5
Soufre.....	1,8	2,3	0,0	0,0

Les substances albuminoïdes sont généralement solides et incristallisables ; on a cependant observé la cristallisation du principe protéique des globules du sang. Elles sont tantôt solubles, tantôt insolubles dans l'eau, mais très-souvent leur solubilité n'est qu'apparente et dépend uniquement des alcalis, des sels minéraux ou des acides qui s'y trouvent mélangés ou combinés. Quelques-unes subissent sous l'influence de la chaleur humide, des acides minéraux, des sels métalliques et de certains composés organiques, une modification allotropique qui les fait passer de l'état soluble à l'état insoluble.

L'alcool, l'éther et en général les liquides organiques volatils et neutres ne les dissolvent pas.

A une température suffisamment élevée, les composés de cette classe se décomposent en fondant et en se boursouflant. Les produits de leur distillation sèche sont très-nombreux. Le soufre se dégage à l'état d'hydrogène sulfuré libre ou combiné à de l'ammoniaque ; l'azote prend la forme d'ammoniaque simple ou d'ammoniaques composées, telles que l'aniline, la picoline, la pyridine, la toluidine, le pyrrol, la méthylamine, la propylamine, la tétrylamine ; une partie de l'azote reste combinée au carbone sous forme de charbon azoté employé autrefois à la fabrication des cyanures ; en même temps il se dégage de l'eau, de l'acide carbonique, des produits neutres oxygénés et des hydrocarbures.

Les substances albuminoïdes se dissolvent plus ou moins bien dans les alcalis caustiques ; les acides reprécipitent généralement la matière organique altérée, une partie du soufre s'étant séparée à l'état de sulfate et d'hyposulfite.

Chauffées avec des alcalis caustiques concentrés, elles donnent de l'ammoniaque et divers alcalis organiques, de l'acide carbonique, de l'acide formique, de la leucine, de la

tyrosine, du sucre de gélatine ; par la fusion on obtient en outre du cyanure alcalin. Les matières protéiques peuvent s'unir indifféremment aux acides et aux alcalis ; elles forment avec les premiers des composés insolubles dans une eau chargée d'acide, mais solubles dans l'eau pure.

L'acide acétique concentré ainsi que d'autres acides organiques et l'acide phosphorique trihydraté les dissolvent ; la solution précipite par le cyanure jaune, ce qui n'arrive pas pour la gélatine et les tissus à gélatine.

L'acide chlorhydrique concentré et chaud, en présence de l'air, les dissout en se colorant en bleu pourpré. L'acide azotique leur communique une teinte jaune intense qui vire à l'orangé sous l'influence de l'ammoniaque et des alcalis. On utilise cette réaction pour obtenir des impressions jaunes et oranges solides, sur tissus de laine et de soie, et pour teindre les plumes en jaune ; elle est due à la formation d'un acide nitré insoluble, l'acide xanthoprotéique : une solution de mercure dans l'acide nitrique (1 p. mercure, 2 p. acide nitrique à 36°) colore, à chaud, les matières albuminoïdes, en rouge intense ; avec l'iode, elles deviennent brunes.

Les oxydants énergiques, tels que l'acide chromique, l'acide hypermanganique, un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse, les attaquent fortement ; on obtient les acides homologues de la série des acides gras ($C^nH^{2n}O^2$) depuis l'acide formique jusqu'à l'acide caproïque, ainsi que les aldéhydes correspondantes, l'acide benzoïque et l'essence d'amandes amères, l'acide cyanhydrique et les cyanures de méthyle, d'éthyle, etc.

L'ozone agit également sur un certain nombre d'entre elles.

Abandonnées humides au contact de l'air, à une température modérée, les substances albuminoïdes subissent une décomposition lente, accompagnée de dégagement de gaz fétides ; ce phénomène est connu sous le nom de putréfaction ;

il est dû, d'après les travaux de M. Pasteur (1) qui ont confirmé les recherches antérieures d'autres savants, au développement d'infusoires et de vibrions dont les germes sont apportés par l'air. Les animaux-ferments entraînent la décomposition des matières protéiques; comme conséquence de l'activité de leurs fonctions physiologiques.

Le froid, l'absence d'eau, la privation complète du contact de l'air après la destruction préalable, par la chaleur, des germes préexistants, enfin la présence de certaines substances dites antiseptiques, telles que les sels de cuivre, de mercure, le tannin, l'acide phénique, les sulfites, sont des conditions défavorables à la putréfaction.

Les productions épidermiques, la soie et les tissus à gélatine résistent à ce genre d'altération avec plus ou moins d'énergie, selon leur état d'agrégation; la gélatine au contraire est très-putréfiable.

La constitution chimique des matières albuminoïdes est encore peu connue et ne peut se résumer par une formule rationnelle. Suivant Hunt, elles représenteraient des combinaisons des substances hydrocarbonées (cellulose, sucres, etc.) avec l'ammoniaque, moins les éléments de l'eau.

MM. Dusart, Schoonbrodt, P. Thénard, P. Schützenberger et Guignet (2) ont obtenu des composés azotés qui pour leurs caractères se rapprochent des corps azotés de

(1) Pasteur, *Mémoires sur la putréfaction. Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LVI, p. 1189 ; 1863.

(2) Schoonbrodt, *Sur la transformation du sucre en substances albuminoïdes. Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. L, p. 856, 1860, et *Journal de pharmacologie de la Société des sciences médicales et naturelles de Bruxelles*, août 1860. — Schützenberger (P.), *De l'action de l'ammoniaque caustique sur certaines matières organiques. Bulletins de la Société chimique*, 1861, p. 16. — Thénard (P.), *Considérations sur la formation de certaines matières azotées. Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LII, p. 444 ; 1861. — Dusart, *Sur la question relative au mode de formation de certaines matières azotées. Comptes rendus de l'Académie*, t. LII, p. 974 ; 1861. — Guignet (E.), *Action de l'ammoniaque sur la poudre-coton. Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LVI, p. 358 ; 1863.

l'économie animale, en mettant l'ammoniaque caustique en présence du sucre ou de la cellulose dans des conditions convenables de température (150° pendant plusieurs heures). Ces expériences confirment jusqu'à un certain point l'opinion de Hunt.

Les productions épidermiques, la soie et les tissus chondrogènes (à gélatine) se comportent comme les substances albuminoïdes dans toutes les réactions qui intéressent profondément la molécule organique (action de la chaleur, des alcalis, des oxydants, des acides chlorhydrique, nitrique ; du nitrate de mercure).

ALBUMINE.

L'albumine est un principe immédiat commun aux deux règnes d'êtres vivants. Dans l'organisme animal on trouve l'albumine à l'état normal et en solution dans le sérum ou plasma du sang, du chyle et de la lymphe ; dans tous les sucs parenchymateux (cerveau, muscles, etc.) ; les œufs des oiseaux, des reptiles, des poissons et particulièrement le blanc ou albumen en contiennent des quantités notables. Dans tous ces liquides elle est combinée à une proportion plus ou moins forte d'alcali et notamment de soude.

L'albumine dite végétale ne diffère en rien de celle que l'on peut extraire de l'économie animale ; on en observe la présence dans presque tous les sucs des plantes, dans une foule de graines (céréales, graines oléagineuses, légumineuses) et surtout dans le liquide des vaisseaux laticifères (latex) qui en est souvent assez chargé pour se prendre en masse par l'action de la chaleur (1). Les sucs albumineux des plantes sont à réaction acide (Dumas).

L'albumine, telle que l'élaborent les êtres organisés, est soluble dans l'eau, mais elle est susceptible de subir sous l'influence de la chaleur et en présence de l'eau, une trans-

(1) Fremy, *Recherches sur le latex et le cambium. Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LI, p. 617 ; 1860.

position moléculaire, qui la fait passer sans changement sensible de composition à l'état d'un corps complétement insoluble. C'est tout au plus s'il se sépare un peu d'hydrogène sulfuré. La coagulation est le caractère le plus important de l'albumine. Pour une solution d'albumine pure (débarrassée des sels et de l'alcali qui l'accompagnent naturellement) elle s'annonce déjà à 59°,5, par un léger trouble qui va en augmentant jusqu'à 61 ou 63°, point où il commence à se former des flocons ; à 75° la séparation est complète. L'apparence de cette réaction et les conditions de température dans lesquelles elle se produit, varient avec la nature et les proportions des matières étrangères (sels, alcalis, acides) qui sont mélangées à la liqueur.

Les solutions naturelles d'albumine animale (blanc d'œuf, sérum) contiennent environ 1,5 de soude pour 100 d'albumine ; elles ne se coagulent pas en flocons, mais se prennent en masse gélatineuse difficile à filtrer ; la précipitation est de plus incomplète, une partie de la matière azotée restant en solution à la faveur de l'alcali. Cette proportion d'albumine non coagulée augmente avec la dose d'alcali jusqu'au moment où l'ébullition ne produit plus aucun effet. Une solution concentrée de potasse ou de soude caustiques précipite, dans l'eau d'albumine, une masse gélatineuse insoluble dans l'eau froide et qu'on peut débarrasser par lavage de l'excès d'alcali. Le résidu se dissout dans l'eau bouillante, et les acides, même les acides végétaux, précipitent de cette solution de l'albumine coagulée.

La présence des carbonates alcalins en excès empêche aussi la coagulation. La baryte, la strontiane et la chaux donnent avec l'albumine des composés insolubles qui deviennent très-durs après dessiccation. Il résulte de là que l'albumine joue le rôle d'un acide faible ; Gerhardt l'envisage comme un acide bibasique ; elle forme en effet deux composés avec les métaux alcalins.

Le blanc d'œuf et le sérum renferment de l'albuminate

acide, tandis que le coagulum formé par un excès de potasse représente le sel neutre. M. Lassaigne a même démontré l'existence de sels doubles (à base de sodium et de cuivre par exemple).

La plupart des acides minéraux (acides sulfurique, chlorhydrique, métaphosphorique et surtout nitrique) font passer, à froid, l'albumine à sa modification insoluble. Les acides pyrophosphorique et phosphorique normal, ainsi que les acides végétaux, sont sans action.

L'addition de sels alcalins à une solution d'albumine ne produit pas d'effet à froid, mais elle abaisse d'autant plus le point de coagulation que la proportion en est plus forte.

Le cyanure jaune précipite immédiatement les solutions froides d'albumine contenant un petit excès d'acide acétique; le précipité se redissout dans une plus forte quantité d'acide acétique, mais si l'on vient à chauffer la dissolution, on obtient un coagulum qui entraîne une dose de cyanure à peu près proportionnelle à la quantité d'albumine.

Le bichromate de potasse précipite l'albumine en présence des acides végétaux.

Beaucoup de sels métalliques (sulfate de cuivre, sublimé corrosif, azotates de plomb et d'argent, alun) précipitent les solutions d'albumine ou d'albuminate alcalin. Le dépôt est quelquefois soluble dans un excès de réactifs; il contient de l'albumine combinée soit à de l'oxyde pur, soit à un sel basique.

L'addition successive de quantités croissantes d'alcool abaisse progressivement le point de coagulation par la chaleur, jusqu'au moment où la précipitation se fait à froid. Si l'alcool est très-concentré et en excès, l'albumine passe en même temps à sa modification insoluble.

Le tannin, l'aniline, la créosote, l'acide phénique, coagulent l'albumine.

L'*albumine coagulée* est blanche, opaque, élastique; elle rougit le papier de tournesol; après dessiccation, elle est

jaune, cassante, mais susceptible d'absorber de l'eau et de se gonfler.

Elle est insoluble dans l'eau froide ; par une ébullition prolongée au contact de l'air, elle finit par se liquéfier, mais en s'altérant. La surchauffe avec l'eau la dissout aussi ; le liquide n'est plus coagulable par la chaleur. En contact avec les carbonates, à une douce chaleur et à l'état humide, elle chasse l'acide carbonique et donne un produit neutre après lavage qui contient une assez forte dose d'alcali.

L'albumine coagulée possède à un haut degré le pouvoir de se combiner chimiquement à certaines matières colorantes solubles, telles que la fuchsine, le violet d'aniline, la purpuramide, etc.; elle forme avec elles de véritables laques organiques. Sous ce rapport, elle ne le cède presque pas à la laine, avec laquelle elle offre, au point de vue tinctorial, de grandes analogies.

D'après mes recherches, on peut transformer l'albumine coagulée en une albumine soluble, coagulable par la chaleur.

L'albumine coagulée, obtenue par le procédé de Lieberkühn (voir Gerhardt), a été dissoute dans aussi peu de potasse que possible ; la dissolution d'albuminate de potasse, traitée par un excès d'acide acétique, pour redissoudre le précipité d'abord formé, a été soumise à la dialyse avec du papier parchemin. La diffusion s'est promptement établie, et lorsque l'eau extérieure fréquemment renouvelée n'offrait plus, ainsi que le liquide intérieur, de réaction acide, on a examiné ce dernier. De clair qu'il était, il avait pris un aspect très-faiblement opalin. Sous l'influence de la chaleur il se coagule en gros flocons blancs insolubles ; l'acide nitrique et les autres acides minéraux le précipitent en flocons. Malgré cette apparente analogie avec les solutions d'albumine naturelle, il présente aussi des différences assez marquées. Ainsi l'addition d'une très-petite quantité d'alcali ou d'un sel neutre, le coagule également. J'ajouterai néanmoins que ce

dernier caractère se présente aussi, mais d'une manière moins tranchée, pour le blanc d'œuf filtré, acidulé avec de l'acide acétique et soumis à la dialyse sans coagulation préalable (1).

Les sources les plus abondantes d'albumine soluble, sont le blanc d'œuf d'oiseaux, et particulièrement des gallinacés domestiques et des canards, et le sérum du sang.

M. Leucht fils a proposé, en 1860, les œufs et le frai de poissons et de grenouilles, comme une mine abondante d'albumine commerciale (2).

Dans le sérum et dans le blanc d'œuf, l'albumine est dissoute en combinaison avec de la soude et en mélange avec divers sels, tels que chlorures alcalins et phosphates. La liqueur dans l'albumen est de plus emprisonnée dans un tissu cellulaire très-lâche, qu'on parvient à éliminer en battant le blanc avec de l'eau et en filtrant.

Le procédé le plus expéditif pour éliminer les sels, est ondé sur la dialyse (3). A cet effet, la dissolution albumineuse additionnée d'un léger excès d'acide acétique est versée dans un cylindre en verre large et peu profond, fermé d'un côté par une feuille de papier parchemin ; la couche liquide ne doit pas dépasser 12 millimètres d'épaisseur.

Le fond du vase plonge dans un bocal contenant une quantité suffisante d'eau; il est immergé de façon que le niveau extérieur du liquide dépasse de 1 à 2 millimètres le niveau interne et repose sur des petits appuis en porcelaine ou en

(1) Schützenberger (P). *Note sur la transformation de l'albumine et de la caséine coagulées en une albumine soluble et coagulable par la chaleur. Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LVIII, p. 86; 1864.

(2) Leucht, *Mémoire sur une substance propre à remplacer l'albumine ordinaire des œufs dans l'impression sur étoffes. Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XXX, p. 306; 1860. — Rapport fait par M. D. Dollfus sur ce mémoire. *Bulletin de la Société*, t. XXX, p. 301.

(3) Graham, *Mémoire sur la diffusion moléculaire appliquée à l'analyse*, traduit de l'anglais par Thomas (Alb.), *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LXV, p. 192 ; 1862.

verre; ou bien, si ses parois sont en gutta-percha, il flotte librement à la surface.

Dans ces conditions, les sels et en général les cristalloïdes (substances diffusibles, susceptibles de cristalliser), passent peu à peu à travers la membrane et se mélangent à l'eau extérieure; tandis que l'albumine colloïde non diffusible et incristallisable reste dans le dyaliseur. En évaporant avec ménagement, on obtient un produit solide, en plaques jaunâtres, complétement soluble dans l'eau et ne laissant pas de cendres.

M. Wurtz avait proposé depuis longtemps un moyen propre à fournir l'albumine chimiquement pure (1). A cet effet, le blanc d'œuf battu avec de l'eau et filtré est précipité par l'acétate basique de plomb et le précipité lavé et délayé dans l'eau est décomposé par l'acide carbonique.

En pratique les sels naturels au sérum et au blanc d'œuf ne gênent pas et on n'a aucun intérêt à les éliminer.

Un fabricant de Mulhouse, resté anonyme, a communiqué au *Moniteur scientifique* et au *Répertoire de chimie appliquée,* les renseignements suivants sur la fabrication industrielle de l'albumine des œufs. Nous les transcrivons textuellement (2) :

« On casse les œufs et on sépare avec soin le jaune du blanc.

« En hiver et au printemps, quand les œufs sont bien frais et quand la température est peu élevée, il est bon, avant de mettre le blanc à dessécher, de le laisser reposer, suivant la température, de deux à six jours. Le blanc devient ainsi moins gélatineux. On prend encore la précaution, avant de le mettre à sécher, de le battre pendant quelques minutes avec une spatule en bois, et de le passer à travers un linge pour retenir les germes et les impuretés.

(1) Wurtz (A.), *Sur l'albumine soluble. Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XVIII, p. 700; 1844.

(2) *Dessiccation du blanc d'œuf. Répertoire de chimie appliquée*, t. II, p. 269; 1860. — *Moniteur scientifique*, t. III, p. 157; 1861.

« La dessiccation se fait sur des plaques de zinc posées horizontalement sur des claies en bois, dans un local où l'on peut établir une ventilation convenable et amener la température à 30° ou 35° centigrades ; il ne faut pas dépasser 35°.

« Avant de mettre les blancs sur les plaques, on a soin de passer sur celles-ci un linge légèrement graissé ; cette opération a pour but de permettre à l'albumine, une fois sèche, de se détacher facilement. On ne renouvelle ce graissage que quand l'albumine paraît ne plus se détacher et qu'elle reste adhérente au zinc. L'albumine bien desséchée doit être très-friable.

« On met sur chaque plaque un demi-litre à un litre de blanc. La dessiccation doit se faire, si le local est convenable, en deux ou trois jours.

Les plaques de zinc ont, pour le mieux, les dimensions suivantes : 48 centimètres de long, 35 centimètres de large, 3 centimètres de haut (rebord). Le zinc lui-même a 1 millimètre d'épaisseur.

Vingt-quatre douzaines d'œufs donnent : 6 litres de blanc, 4 litres de jaune ; et après dessiccation, 14 p. 100 du poids du blanc d'œuf, en albumine.

« Les mois les plus favorables à la fabrication de l'albumine, sont ceux de mars, avril et mai. Dans les mois d'été, les œufs augmentent de prix, et les jaunes sont plus gros aux dépens du blanc.

« *Nota.* — Le jaune est employé pour l'apprêt des peaux en mégisserie ; on l'utilise en pâtisserie ; quelques fabricants le destinent à l'engrais des volailles ou à l'alimentation des jeunes veaux. »

M. Moselmann a proposé l'emploi du sulfite de sodium pour empêcher la putréfaction du jaune et permettre son transport au loin (1).

(1) Moselmann, *Mémoire sur un procédé breveté*, ayant pour objet de conserver aux jaunes d'œufs leur fraîcheur et les qualités qui les font rechercher par les mégissiers. *Bulletins de la Société industrielle*, t. XXVII, p. 207 ; 1857.

Le sang, tel qu'il circule dans le système vasculaire, se compose d'un plasma liquide et transparent, au sein duquel nagent d'innombrables globules ou vésicules renfermant la matière colorante rouge. Peu de temps après son extraction du corps, le plasma se coagule par la séparation spontanée de la fibrine. Celle-ci forme un lacis filamenteux qui se contracte de plus en plus en emprisonnant et en entraînant les globules. On observe alors la formation de deux couches : l'une jaunâtre et transparente, appelée sérum, représente une solution d'albuminate acide de sodium ; l'autre inférieure, est constituée par un caillot épais, élastique et rouge ; c'est sur ce phénomène bien connu sous le nom de coagulation spontanée du sang, que repose la préparation industrielle de l'albumine du sérum. Il ne reste plus, en effet, après la décantation du sérum, qu'à évaporer avec les précautions relatées à propos du blanc d'œuf.

Les indications à remplir, pour obtenir un produit aussi peu coloré que possible, sont d'opérer la décantation du sérum avec soin, afin d'éviter le mélange des globules, qui tous ne sont pas emprisonnés dans le caillot fibrineux, et dont une partie est simplement déposée. Ces vésicules, en crevant pendant l'évaporation répandraient leur contenu coloré et soluble dans le liquide. Il convient donc de se servir de vases cylindriques plus hauts que larges, munis de robinets d'écoulement placés à diverses hauteurs, et de laisser reposer un temps suffisant, en sacrifiant la partie du sérum qui n'est pas tout à fait claire. L'addition d'eau doit être entièrement proscrite, car, en étendant le plasma, elle gonfle et fait crever les cellules rouges.

L'albumine obtenue ainsi est trop foncée en couleur pour pouvoir remplacer celle des œufs, dans toutes les applications.

Jusqu'à présent, on n'est pas encore arrivé à éliminer complétement cette cause de dépréciation et d'infériorité.

Cependant M. Pillans, de Londres (1), fabrique en grand, par un procédé resté secret, et a envoyé à la Société industrielle de Mulhouse un produit beaucoup moins coloré que l'albumine ordinaire du sang. Il offrait une odeur aromatique, rappelant celle de certaines huiles essentielles. M. Leucht prescrit l'exposition préalable du sérum à l'air, dans des vases plats, des décantations répétées pour séparer les dépôts qui se forment, et la clarification au moyen de la gélatine.

Il est du reste évident que l'on a dû essayer l'intervention de tous les agents qui jouissent de propriétés décolorantes. La non-réussite tient ou à leur inefficacité radicale dans ce cas particulier, ou à ce qu'on n'a pas encore déterminé les bonnes conditions.

D'après M. Leucht (2), on peut retirer de fortes proportions d'albumine du frai de poisson, frais ou salé. Il suffirait à cet effet d'exprimer les œufs frais ou les œufs salés préalablement lavés, et d'abandonner au repos le liquide écoulé, pour en employer la partie claire. Mais il est impossible de séparer ainsi d'une manière complète le jaune et les graisses qu'il contient. La Société industrielle, qui s'était vivement préoccupée de cette question, a dû abandonner l'espoir de voir cette idée, qui semblait heureuse, devenir pratiquement féconde.

FALSIFICATIONS, ALTÉRATIONS ET ESSAIS DE L'ALBUMINE.

Le prix relativement élevé de l'albumine conduit à de fréquentes altérations par des substances étrangères telles que la caséine, la gélatine, la dextrine, les gommes Sénégal et adragante.

Elle peut en outre être modifiée défavorablement par une préparation défectueuse et contenir plus ou moins d'albu-

(1) *Rapport sur l'albumine du sang décolorée*, par M. Carlos Koechlin. *Bulletins de la Société industrielle* de Mulhouse, t. XXXI, p. 113.

(2) Leucht fils, *loco citato*.

mine coagulée ou putréfiée. On a proposé plusieurs modes d'essai et de dosage; quelques-uns offrent l'avantage d'une grande exactitude et d'une promptitude satisfaisante, surtout celui à l'hypermanganate de potasse, de M. Scheurer Kestner (1). Malgré cela, elles ne sont généralement pas usitées dans les fabriques, où le temps et l'installation manquent le plus souvent pour les opérations délicates du laboratoire.

On se contente de dissoudre un poids connu des produits à essayer, dans une quantité donnée d'eau tiède (250 grammes pour un demi-litre d'eau). On laisse reposer quelques heures; puis on examine les qualités de l'épaississant fixateur, en y incorporant une couleur comme l'outremer, par exemple (250 grammes par litre); on imprime, on vaporise, et suivant le degré d'adhérence de la poudre fixée par la coagulation, on juge de la qualité. On examine en même temps la nature et la quantité du dépôt insoluble qui peut rester. Le tout doit se faire comparativement avec une albumine pure, prise comme type. Si l'essai a été exécuté soigneusement et répété plusieurs fois, il donne des indications certaines et suffisantes, puisqu'il a lieu dans les conditions mêmes de la fabrication qui emploie le corps.

ANALYSES DE LABORATOIRE.

1° *Qualitatives*. On dissout 5 grammes d'albumine dans l'eau, puis on ajoute quelques gouttes d'acide acétique pur. L'albumine coagulée, la caséine et les membranes restent comme résidu.

On filtre. Le dépôt traité par une solution de soude caustique cède à ce dissolvant la caséine, s'il y en a, celle-ci pourra être reprécipitée par l'acide acétique. Le liquide filtré est porté à l'ébullition; l'albumine coagulée en flocons

(1) Scheurer-Kestner (A.), *Mémoire sur le dosage de l'albumine par l'hypermanganate de potasse. Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XXIX, p. 237, et *Rapport fait sur ce mémoire* par M. Ch. Thierry-Mieg fils, t. XXIX, p. 250.

se sépare facilement par filtration. Enfin dans le dernier liquide filtré on recherche la gélatine par le tannin qui la précipite, la gomme et la dextrine par l'alcool qui les rend insolubles.

2° *Dosage.* On n'a d'intérêt à connaître que la proportion d'albumine soluble coagulable par la chaleur. A cet effet on pèse 5 grammes de produit, on les dissout dans l'eau et on ajoute quelques gouttes d'acide acétique. S'il est nécessaire, on filtre. Le liquide sert au dosage soit par pesées, soit par liqueurs titrées. Dans le premier cas, il est porté à l'ébullition, l'albumine coagulée est recueillie sur un filtre taré d'avance; lavée à l'eau, l'alcool et l'éther; séchée à 100° et pesée. Dans le second on procède de la manière suivante d'après les indications de M. Scheurer-Kestner.

La solution est étendue au volume d'un demi-litre; on prélève 100 centimètres cubes et on ajoute 10 grammes d'acide sulfurique. L'opérateur doit disposer de deux liqueurs normales, l'une d'hypermanganate de potasse, l'autre de protochlorure de fer, préparées de telle sorte qu'un volume de solution de fer décolore exactement un volume de caméléon.

Le protochlorure s'obtient en dissolvant 2 grammes de fer pur (fil de clavecin) dans l'acide chlorhydrique et en étendant à un litre. En partant d'un caméléon trop concentré et en déterminant son équivalence par rapport au liquide ferreux, on calculera facilement la quantité d'eau à ajouter pour remplir la condition précédente.

On verse, avec une burette de Gay-Lussac, un nombre rond de centimètres cubes de caméléon minéral, suffisant pour donner une couleur rouge persistante; puis on ajoute un nombre rond de centimètres cubes de solution de fer, suffisant pour faire disparaître la teinte; enfin on verse goutte à goutte assez d'hypermanganate pour atteindre le rouge clair. La différence entre le volume de fer et celui du caméléon employé en second lieu donne l'excès du caméléon ajouté en premier; on la retranche, et si l'on connaît la valeur en albu-

mine du centimètre cube d'hypermanganate, il sera facile de calculer la quantité d'albumine de l'essai. Cette dernière constante s'obtient directement avec une solution normale d'albumine pure, à 10 grammes par litre.

Cette méthode, qui donne des résultats très-exacts avec une albumine non mélangée, conduit d'après M. Ch. Thierry Mieg à une approximation d'au moins 5 pour 100 dans le cas de la présence de gomme ou de gélatine.

Nous passons sous silence le procédé de M. Denys Monnier (1). Sous le rapport de la précision, il ne l'emporte pas sur celui de M. Scheurer et les manipulations sont moins simples.

Usages. — L'albumine, coagulée ou non, sert comme substance nutritive. On a proposé l'emploi de l'albumine soluble en photographie, pour remplacer le collodion ; dans la préparation du papier positif; pour vernir les rouleaux presseurs en cuir, des filatures. Ses propriétés coagulantes la rendent précieuse pour la fixation des couleurs sur tissus et l'éclaircissement des liquides troubles. Elle intervient aussi dans la teinture et l'impression, sur étoffes, des nouvelles couleurs dérivées du goudron. On s'en sert en médecine dans diverses circonstances, surtout en cas d'empoisonnements par les sels métalliques; on peut aussi préparer avec elle certains luts et mastics. Nous reviendrons plus loin et en détail sur ses applications dans l'impression des tissus.

CASÉINE

(Voir GERHARDT, *Traité de Chimie organique*, t. IV, p. 483.)

La caséine forme la majeure partie des principes azotés du lait. Le lait de vache en contient en moyenne 3 pour 100 sur 12 pour 100 de produits solides. Les caractères de ce corps le

(1) Denys-Monnier, *Mémoire sur le dosage de l'albumine. Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XXXIV, p. 244, et *Rapport* fait par M. T. Schneider sur ce mémoire, p. 241. — Cordillot (H.), *Rapport sur un mémoire traitant des moyens de doser l'albumine et d'en reconnaître les falsifications*, t. XXXIII, p. 37.

rapprochent beaucoup de l'albumine d'œuf dont elle possède la composition élémentaire. Il est même très-probable que la combinaison de caséine et de soude, renfermée naturellement dans le lait est identique avec l'albuminate de soude résultant de l'union de l'albumine coagulée avec la soude. Ainsi par la dialyse d'une solution de chlorhydrate de caséine on obtient une liqueur tout à fait semblable à celle que fournit la solution du composé d'albumine coagulée avec l'acide chlorhydrique (1). Elle est par elle-même peu ou point soluble dans l'eau, mais elle se dissout avec la plus grande facilité dans les lessives alcalines faibles qu'elle neutralise complétement, et dans l'eau chargée de carbonates, phosphates ou chlorures alcalins. Les liqueurs ainsi préparées ne se troublent pas par la chaleur, mais par les acides, même par les acides acétique et phosphorique normal; le précipité se redissout dans un excès d'acide. Après l'addition de sulfate de magnésie, elles se coagulent par la chaleur. Ces caractères appartiennent aussi aux solutions naturelles de caséine (lait). La caséine se dissout dans l'eau de chaux, mais ce mélange se coagule facilement. Quelques chimistes admettent l'existence de deux modifications de la caséine; l'une d'elles serait soluble et pourrait se coaguler en se transformant en caséine insoluble dont nous venons de donner les propriétés. Ce changement, s'il est réel, se produit par l'action de la membrane interne de l'estomac ou caillette de veau, mais, d'un côté, la caséine dite soluble n'a jamais été préparée complétement privée d'alcalis et de sels, et toutes les fois qu'on cherche à la purifier par des moyens chimiques, on lui fait perdre une grande partie de sa solubilité. D'un autre côté, la coagulation par la présure peut recevoir une autre interprétation; d'après M. Liebig, elle serait précédée de la formation d'acide lactique, aux dépens du sucre

(1) Schützenberger, *Transformation de l'albumine coagulée en une albumine soluble coagulable par la chaleur. — Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LVIII, p. 84; 1861.

de lait, qui, saturant l'alcali, déterminerait naturellement la précipitation de la caséine (1).

La légumine contenue dans les semences de légumineuses se rapproche beaucoup de la caséine, sans être complétement semblable.

La caséine est employée avec la chaux dans la peinture à la détrempe ; pour préparer des mastics ; pour souder les feuilles de bois avec lesquelles on fabrique les planches d'impression ; dans la fixation des couleurs sur étoffes. La dissolution de caséine dans le borax est très-agglutinative et peut rendre des services dans les travaux d'ébénisterie. Mélangée à 6 parties de magnésie calcinée et 1 partie d'oxyde de zinc, la caséine donne un produit qui après dessiccation est très-blanc et très-dur ; on peut le polir et le tailler ; il imite parfaitement l'écume de mer (2). La plus forte proportion de caséine se consomme comme substance alimentaire, soit sous forme de lait, soit sous celle de fromage.

FIBRINE ET GLUTEN (3).

On peut admettre plusieurs espèces de fibrines ; elles se distinguent les unes des autres par quelques caractères qui n'accusent néanmoins pas des différences profondes dans la constitution chimique. Ce sont : 1° la fibrine du sang veineux après sa séparation spontanée ; 2° la fibrine musculaire ; 3° le gluten privé du principe soluble dans l'alcool (glutine) ; 4° la fibrine du sang artériel, celle du sang veineux et des muscles après la cuisson.

Toutes ces variétés sont complétement insolubles dans l'eau. Par la surchauffe en présence de l'eau, elles se changent en produits solubles, non coagulables et qui ne se pren-

(1) Schützenberger (P.), *Chimie appliquée à la physiologie animale, à la pathologie et au diagnostic médical*, in-8°, p. 35.

(2) Girardin, *Leçons de chimie élémentaire appliquée aux arts*, t. II, p. 384 (4e édit.).

(3) Gerhardt (C.), *Traité de chimie organique*, t. IV, p. 459 et suiv. — Girardin, *Leçons de chimie*, t. II, p. 397.

nent pas en gelée. Sous l'influence des acides minéraux concentrés et de l'acide acétique, elles se gonflent, deviennent transparentes et gélatineuses. La potasse caustique, même étendue, les dissout ; la liqueur précipite par les acides.

La fibrine du sang veineux décompose l'eau oxygénée et en dégage l'oxygène ; elle est soluble dans l'eau en présence de certains sels (salpêtre ; sulfates, phosphates, carbonates, acétates et chlorures alcalins) ; ces solutions se coagulent par la chaleur et par l'addition d'acide acétique.

La fibrine des muscles ainsi que le gluten résistent à l'action de l'eau salpêtrée, mais sont facilement désagrégés et dissous dans une eau qui contient quelques millièmes d'acide chlorhydrique ou lactique ; on s'explique ainsi assez facilement la liquéfaction du gluten humide lorsqu'il commence à s'altérer.

La cuisson fait perdre aux diverses variétés de fibrine leurs propriétés distinctives ; elles deviennent alors tout à fait semblables à l'albumine coagulée (1).

L'extraction du gluten de la farine de céréales, est une opération fort simple, il suffit de malaxer la pâte de farine sous un filet d'eau et au-dessus d'un tamis.

L'amidon est mécaniquement entraîné, tandis que le gluten reste.

M. André a livré au commerce un très-beau produit préparé d'après les indications de M. Liès-Bodard.

Le gluten humide subit d'abord une fermentation spéciale dont les conditions n'ont pas été livrées à la publicité ; il est ensuite étendu en couches minces sur une surface en verre, où il ne tarde pas à se dessécher en plaques demi-transparentes de couleur jaune grisâtre.

Outre leurs applications comme substances alimentaires, le gluten et la fibrine animale sont quelquefois appelés à remplacer l'albumine dans la fixation des couleurs sur tissus.

(1) Schützenberger (P.), *Chimie appliquée à la physiologie*, p. 34.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LE MODE D'EMPLOI DES SUBSTANCES ALBUMINOIDES DANS LA FIXATION DES COULEURS (1).

L'usage des substances albuminoïdes et surtout de l'albumine dans la fixation des couleurs sur tissus, a pris un grand développement et tend encore à se généraliser.

Elles fonctionnent sous ce rapport de deux manières bien distinctes. Tantôt il se produit, en vertu d'une affinité spéciale, une véritable combinaison chimique entre la matière colorante et le composé azoté. Ainsi en imprimant sur coton une dissolution aqueuse de violet d'aniline (indisine) et d'albumine, la couleur après dessiccation est terne et sans éclat, de plus elle n'est pas fixée; mais vient-on à soumettre l'étoffe à l'action de la vapeur d'eau, il se produit, en même temps que la coagulation, une véritable teinture de l'albumine, et la belle nuance violette se développe. Dans ce cas l'albumine fonctionne comme mordant.

D'autres fois, mélangée en dissolution à une couleur insoluble réduite en poudre impalpable, elle est coagulée par la chaleur en présence de la fibre textile et forme alors une espèce de vernis fortement adhérent qui tient emprisonnées les petites particules de matière colorée. Celles-ci sont alors fixées par une action purement mécanique.

Dans ce dernier cas, la manière d'agir de l'albuminoïde est indépendante de la nature de la couleur, qui ne doit remplir qu'une seule condition, l'*insolubilité*.

C'est à ce point de vue que nous pouvons en parler ici avant même d'avoir fait l'historique des matières colorantes utilisées. Quant au premier genre d'application, il trouvera plus naturellement sa place à côté des matières colorantes qu'il intéresse.

(1) Le fond de cet article et la plupart des renseignements pratiques qu'il renferme, m'ont été fournis par mon ami et ancien élève M. E. Schlumberger, chimiste manufacturier. D'autres faits sont empruntés aux *Bulletins* (endroits cités) *de la Société industrielle de Mulhouse* et à des communications verbales de divers membres du Comité de chimie.

Dès 1820, M. Blondin à la Glacière employait le blanc d'œufs pour imprimer sur étoffes la belle couleur bleue connue sous le nom d'outremer naturel, le seul outremer que l'on possédait alors. Ces premières tentatives étaient restées sans résultat à cause du prix élevé du lazulite; la découverte inattendue, faite par M. Guimet, de l'outremer factice est venue donner subitement une extension remarquable à ce genre de fabrication.

L'outremer n'est du reste pas la seule couleur que l'on fait adhérer par cette méthode ; celle-ci a été appliquée à la fixation d'une foule d'autres produits, qui en raison de leur insolubilité et des conditions nécessaires à leur génération (voie sèche), ne pourraient être fixés autrement.

Tels sont le vert Guignet de découverte toute récente, le peroxyde de fer anhydre et les ocres jaunes ou rouges, le vermillon, le blanc de zinc, le gris de charbon, les métaux en poudre, etc. On a même trouvé le procédé si sûr et si commode qu'on l'a appliqué à d'autres couleurs susceptibles d'être fixées sur fibre par des moyens chimiques; ainsi les chromates de plomb et les laques végétales.

De toutes les substances protéiques proposées et employées, l'albumine est de beaucoup préférée par le fabricant, et si n'était son prix élevé, elle n'aurait jamais connu de rivales.

Des raisons d'économie ont seules fait surgir ce grand nombre de succédanés.

Le rôle de l'albumine est facile à comprendre; il suffit de se rappeler sa propriété la plus caractéristique, la coagulabilité par la chaleur. Après avoir empâté la poudre insoluble, qu'il s'agit de fixer, avec une solution d'albumine, il suffira d'imprimer ce mélange et d'exposer ensuite le tissu à l'action d'une chaleur humide (vaporisage, ou passage en eau bouillante) pour que l'albumine soit coagulée autour de chaque filament, en emprisonnant la matière colorante.

Pour aucun autre fixateur plastique le passage de l'état

soluble à l'état insoluble n'est aussi net, aussi tranché, ni aussi simple. Cette supériorité est encore relevée par les propriétés physiques toutes spéciales de l'albumine coagulée, sa forme de membrane continue, souple et élastique qui se moule autour des fibres, probablement aussi sa texture poreuse, la rendent éminemment apte à maintenir fortement les poudres colorées qui lui sont confiées. A ce point de vue encore elle l'emporte de beaucoup sur les autres préparations analogues.

Il semble au premier abord que chaque corps susceptible de se précipiter sous une forme pareille à celle de l'albumine coagulée, doit jouir des mêmes propriétés qu'elle; ainsi la gélatine donne avec le tannin de la noix de galles ou avec l'acide tungstique des combinaisons poisseuses insolubles, très-tenaces, et cependant des expériences répétées et modifiées de toutes les manières, ont établi la complète inaptitude de ces précipités à jouer le rôle de fixateurs. On a varié à l'infini les circonstances dans lesquelles on peut former ou précipiter du tannate ou du tungstate de gélatine sur tissu; jamais l'outremer introduit dans la couleur ne s'est trouvé fixé. Il en est de même de l'albumine coagulée chimiquement par l'action de sels.

L'albumine offre encore l'avantage de la transparence, elle ne masque pas l'éclat des couleurs.

D'après ce que nous venons de dire, on conçoit que rien n'est plus simple que l'application des couleurs insolubles sur tissus de coton.

Parlons d'abord de l'outremer.

Dans les premiers temps on ouvrait les œufs dans les fabriques d'impressions; on séparait aussi nettement que possible le jaune, et les blancs servaient directement à l'épaississage; mais bientôt le commerce s'empara de ce nouvel objet de consommation et depuis longtemps il livre l'albumine à l'état sec.

« L'albumine d'œufs, fraîchement retirée de l'œuf, est

dans un état gélatineux qui la rend impropre à l'impression. Cet état se modifie en vingt-quatre heures ; la dissolution a passé alors à l'état visqueux. On peut arriver à ce résultat instantanément en ajoutant de l'acide acétique qui fera passer l'état alcalin naturel à une réaction légèrement acide. » (*Communication de M. Camille Koechlin.*)

La dissolution de l'albumine sèche en plaques est par elle-même une opération simple ; elle peut néanmoins être notablement accélérée en prenant quelques précautions particulières. Ainsi il convient d'employer l'eau tiède, pas assez chaude naturellement pour qu'il y ait danger de coagulation. Si l'on verse l'eau sur le produit en remuant, celui-ci se réunit en masses pelotonnées, formées d'un centre resté sec ; la liquéfaction se fait alors très-lentement. Il convient au contraire de verser l'albumine dans l'eau, peu à peu et en remuant très-doucement, puis on abandonne au repos pendant vingt-quatre heures.

Pour l'outremer en particulier il convient de faire usage d'albumine d'œufs et non de sérum desséché. Ce n'est pas que celui-ci laisse à désirer au point de vue de la solidité ou de la simplicité d'emploi; mais, nous l'avons déjà dit, l'inconvénient le plus grave qui s'oppose à la substitution de l'albumine du sang à celle de l'œuf, est sa coloration jaune trop prononcée, qui ternit les couleurs vives. Cet effet se produit même avec l'albumine de M. Pillans.

Guidé par l'odeur que répandait ce produit, M. Cordillot a eu l'idée d'incorporer à la dissolution d'albumine du sang, une assez forte proportion d'essence de térébenthine (0^{lit}, 5 à 0^{lit},7 d'essence par litre de dissolution d'albumine) et il a reconnu que par cette méthode les bleus d'outremer devenaient presque aussi vifs qu'avec l'albumine d'œufs.

Il est probable que l'essence en se combinant avec les matières grasses de l'albumine forme une émulsion blanche, dont l'opacité masque la teinte jaunâtre naturelle du sérum desséché. Les expériences de M. Carlos Koechlin ne per-

mettent pas de croire qu'elle agit ici en vertu de son rôle ozonifiant (1).

La dissolution d'albumine se fait ordinairement à raison de 500 grammes par litre. Il est bon d'en séparer par le tamisage les particules insolubles qui accompagnent toujours en plus ou moins grandes quantités les produits du commerce.

« L'albumine d'œufs renferme de petites membranes qui se séparent avec la plus grande difficulté des dissolutions visqueuses. Ces membranes produisent quelquefois de singuliers accidents. Elles se teignent à la longue et deviennent ainsi visibles ; si bien que telle couleur qui sera bonne le jour de sa préparation, se trouvera remplie de particules colorées, un ou deux jours après ; si l'albumine sert à fixer des couleurs d'aniline ou de cochenille, cet accident se révélera à l'impression par la présence de petites taches foncées. » (*Communication de M. Camille Koechlin.*)

Il est évident qu'une couleur foncée, renfermant beaucoup d'outremer ou de poudre insoluble, demande pour être fixée avec la même solidité qu'une couleur claire qui en renferme peu, une plus forte préparation d'albumine. Aussi fait-on ordinairement intervenir à côté de la matière coagulable, d'autres épaississants. Ceux-ci sont de différentes valeurs. Plus le résidu qu'ils laissent sur le tissu après le vaporisage résistè au lavage, plus ils seront avantageux. La léiocome et l'amidon grillé doivent être rejetés à cause de leur coloration. La gomme est trop rapidement enlevée au lavage et diminue la solidité des couleurs après le fixage ; elle a de plus l'inconvénient de s'acidifier, d'opérer alors la décomposition de l'outremer et de verdir les bleus. La gélatine fait prendre le liquide en gelée ; elle se mélange difficilement à l'albumine et se putréfie trop vite ; de plus les couleurs qui ont travaillé ne se séparent pas en mousse qu'on

(1) Carlos Kœchlin, *Rapport sur l'albumine du sang décolorée* de M. Pillans, *loco citato.*

peut enlever et en couleur qu'on soutire pour l'employer de nouveau. Son principal avantage consiste dans un ton bleu pur qu'elle conserve aux bleus clairs et dans une plus grande intensité qu'elle donne aux foncés.

L'amidon et la gomme adragante sont, dans ce cas, les produits les plus convenables quoiqu'ils donnent des couleurs moins homogènes que la gomme du Sénégal et s'imprimant moins bien.

Ordinairement on emploie l'eau de gomme adragante et l'on ajoute un peu d'eau de gomme ordinaire, pour rendre la couleur plus visqueuse et plus homogène.

Ces additions faites par économie et pour faciliter le travail de l'impression doivent être telles que l'albumine reste toujours dans un rapport convenable avec la quantité de poudre insoluble à fixer.

« Lorsque des albumines sont mélangées à d'autres épaississants, on rencontre quelquefois entre l'albumine d'œufs et le sérum des actions toutes différentes sur ces épaississants : les mélanges de sérum et de gomme ou de dextrine ont une homogénéité bien plus éphémère que les mêmes mélanges d'albumine d'œufs. Il s'établit souvent une séparation si complète entre ces épaississants que l'agitation ne les rétablit plus dans leur état primitif, et on n'y parvient qu'en chauffant dans un bain-marie à 30 ou 40°. » (*Communication de M. Camille Koechlin.*)

Les couleurs renfermant de l'albumine possèdent, plus que les dissolutions gommeuses, la fâcheuse propriété de mousser par l'agitation à laquelle elles sont soumises dans le châssis du rouleau. Cet inconvénient est assez grave, en ce sens surtout qu'une couleur devenue ainsi mousseuse occupe un plus grand volume que la primitive et donne par conséquent des nuances plus claires.

On a cherché à y obvier de différentes manières. Le procédé qui donne les meilleurs résultats et qui est généralement usité, consiste à ajouter de l'essence de térébenthine

qui s'émulsionne facilement avec les dissolutions gommeuses. Les couleurs qui renferment de la térébenthine s'essuient mal ; on emploie aussi dans le même but l'huile d'olive, ou encore une dissolution de cire blanche dans l'huile d'olive (50 grammes cire pour 400 à 500 grammes huile).

D'après les observations de M. Gaspard Zeller (1), l'huile d'olive fine et même l'huile tournante employées dans une certaine mesure et dans des conditions convenables, peuvent offrir encore un autre avantage. En effet, si au lieu de l'incorporer à la dissolution d'albumine, on en imbibe la poudre d'outremer sèche, dans les rapports de 2 kilogrammes d'outremer et 500 grammes d'huile, la nuance après le fixage est d'au moins 10 pour 100 plus foncée, ce qui permet de réaliser une économie sur la quantité ou la qualité de la couleur. Le tissu est aussi moins dur au toucher. L'huile conserve de plus à l'eau albumineuse une certaine épaisseur qu'elle perd le lendemain si elle n'est pas mélangée à un corps gras. Enfin le travail au rouleau est meilleur ; la râcle est moins facilement attaquée ; la gravure ne s'encrasse pas autant.

Les couleurs à l'albumine ne peuvent se conserver longtemps surtout en été, à cause de la putréfaction qui ne tarde pas à s'établir. On ne doit donc en préparer que la quantité nécessaire pour le travail de quelques jours. L'essence de térébenthine déjà employée pour empêcher le moussage a de plus l'avantage de retarder ce genre de décomposition. On a aussi proposé, à cet effet, l'hyposulfite de sodium dont l'action n'est cependant pas héroïque. Les substances réellement antiseptiques sont malheureusement coagulantes et on ne peut songer à les appliquer.

« Les dissolutions d'albumine se conservent indéfiniment avec l'arsénite de soude ou l'acide arsénieux dans la propor-

(1) G. Zeller, *Notice sur l'application sur tissus des bleus d'outremer et autres couleurs plastiques analogues. Bulletins de la Société industrielle*, t. XXVII, p. 371.

tion de $\frac{1}{100}$ du poids de l'albumine, proportion toujours indifférente aux couleurs. » (*Communication de M. Camille Koechlin.*)

Les qualités recherchées pour l'outremer, sont la parfaite ténuité de la poudre, la beauté de la nuance et une résistance convenable à l'action des acides. Cette dernière propriété ne peut se trouver d'une manière absolue, mais nous verrons dans la suite que l'industrie fournit plusieurs variétés d'outremer qui sont plus ou moins sensibles à l'action des acides.

M. Camille Koechlin a fait l'observation curieuse, qu'en mettant du fer métallique dans une couleur outremer, le bleu se détruit totalement en quelques heures. Cette action est indépendante de la présence de l'albumine. Ce serait un sulfure de fer qui prendrait naissance, d'après lui.

Ce fait explique pourquoi les bleus s'altèrent au point de devenir grisâtres, lorsqu'ils travaillent longtemps sous les râcles en acier. Cet effet ne se produit plus lorsqu'on a soin d'alcaliniser la couleur avant l'impression.

L'altérabilité de l'outremer sous l'influence des acides, même faibles, ne permet pas de le fixer à côté d'autres couleurs ou préparations susceptibles de dégager des quantités sensibles d'acides.

L'addition du blanc de zinc est extrêmement favorable pour les bleus moyens et clairs ; la couleur devient ainsi plus couvrante et plus brillante.

Quant à la composition quantitative des couleurs outremer albumine au rouleau, on ne peut donner aucune règle précise. Tout dépend naturellement de la qualité et de la nuance de l'outremer que l'on emploie, et du plus ou moins de solidité que l'on veut donner à la marchandise. Ce que nous en disons ici n'est que pour fixer les idées.

On obtient un bleu moyen d'une solidité suffisante en prenant parties égales d'eau d'albumine à 500 grammes par litre, d'eau de gomme et en y délayant, par litre de mélange,

300 grammes d'outremer moyen et 30 grammes de blanc de zinc.

Pour une couleur outremer foncée à deux couleurs il faut par litre : 200 grammes d'albumine et 400 grammes d'outremer foncé. Le clair doit être quatre ou cinq fois plus clair que le foncé ; mais il vaut mieux le préparer avec un outremer clair et y mélanger beaucoup de blanc de zinc (1 partie de blanc pour 2 parties d'outremer).

Les outremers foncés s'impriment souvent assez mal au rouleau, par suite de la grande quantité de poudre insoluble qu'ils contiennent et d'albumine qu'il faut y mettre pour leur donner la solidité convenable ; ils sont de plus imparfaitement essuyés par la racle.

Il faut donc veiller tout particulièrement à avoir, pour ces tons, un outremer en poudre bien impalpable.

On dissout quelquefois, dans ces cas, l'albumine dans de l'empois, au lieu d'eau ; le produit est alors moins collant et se racle mieux.

Lorsqu'on coupe un outremer foncé renfermant assez d'albumine pour lui donner une solidité convenable, pour en composer un outremer plus clair, on ne peut le faire avec de l'eau de gomme seule ou un autre épaississant non fixateur, sans voir la couleur perdre de sa résistance au frottement ou au savon bouillant ; il faut donc avoir soin d'ajouter toujours de l'eau d'albumine à l'eau de coupure. Ceci s'applique à toutes les couleurs albumine. Il est impossible, d'après cela, d'établir une proportion fixe entre le poids de la poudre et celui de l'albumine, la quantité de cette dernière augmentant avec la dilution.

Après l'impression et la dessiccation sur le tissu de la couleur dont nous venons de parler et de décrire rapidement la composition, il s'agit de coaguler l'albumine. La meilleure méthode est le vaporisage. Une assez forte pression de vapeur, ou ce qui revient au même, une vapeur assez sèche paraît être favorable pour rendre la couleur bien

résistante au lavage; par contre, ces mêmes conditions nuisent à la beauté de l'outremer qui perd de sa vivacité par un vaporisage trop fort ou trop prolongé. Il arrive souvent que les pièces sortent de la cuve à vaporiser avec une nuance terne et grisâtre, qu'un simple chlorage fait disparaître en leur rendant leur fraîcheur.

Les conditions les plus favorables peuvent se résumer ainsi : Fixage aussi léger, aussi court et aussi aéré que possible.

Il est bon de faire précéder le vaporisage d'une exposition dans un endroit frais, surtout en été : quelques variétés d'albumine jaunissent les bleus d'outremer, au vaporisage, probablement parce qu'elles renferment un acide libre; elles doivent être rejetées pour cette application.

Dans certaines fabriques on fixe les outremers par un passage en eau bouillante en employant exclusivement de l'albumine; la nuance est toujours plus belle que celles qu'on obtient par le premier procédé.

L'outremer et en général toutes les couleurs albumine ont sur les autres le grand avantage de ne plus exiger de lavage après la fixation. En effet, les substances qu'elles renferment sont adhérentes à la fibre et n'ont pas besoin d'être détachées, comme cela arrive avec les préparations épaissies avec la gomme, la dextrine et les autres épaississa nts non fixateurs. C'est là, disons-nous, leur grand avantage, et c'est là ce qui les a fait adopter, presqu'à l'exclusion de toutes les autres, pour un grand nombre d'articles. On est arrivé ainsi, en y joignant les couleurs d'aniline dans lesquelles l'albumine fonctionne comme mordant, à réaliser la presque totalité des nuances nécessaires ; encore sont-elles pour la plupart beaucoup plus vives que celles qu'on obtient par d'autres moyens.

Il n'est pas étonnant, surtout pour certains tissus légers d'une grande finesse, que cette fabrication ait prévalu sur l'ancienne.

On peut maintenant, grâce à l'albumine, imprimer et fixer toutes les couleurs en même temps, sans avoir seulement besoin d'un lavage subséquent ; de sorte que chaque fil gardant sa position primitive, les moindres détails du dessin sont respectés.

Les bleus d'outremer imprimés sur tissu se reconnaissent :

1° A la nuance dont les échantillons ci-joints donnent une idée.

1. Bleu d'outremer foncé imprimé au rouleau et fixé à l'albumine.

2. Bleu d'outremer clair.

2° A la propriété qu'ils ont de se décolorer rapidement, sous l'influence des acides minéraux étendus (acides chlorhydrique, sulfurique, etc.) et même de l'acide acétique, en dégageant une odeur sensible d'hydrogène sulfuré.

3° Enfin par la combustion ils laissent une cendre qui est bleue après la destruction de la fibre et dans laquelle on pourra retrouver par l'analyse, de la silice et de l'albumine.

Les détails dans lesquels nous venons d'entrer à propos de l'outremer nous dispensent d'être aussi longs pour les autres couleurs qui se fixent également à l'albumine, les opérations reposant toutes sur les mêmes principes.

OXYDE DE FER.

On trouve quelquefois de l'avantage à fixer l'oxyde de fer par ce procédé. Ce sont ordinairement les différentes variétés d'ocres et de terres d'ombre que l'on emploie. On réalise avec ces substances, soit isolées, soit en mélange avec d'autres, des tons modes et bois que l'on utilise surtout dans les genres où, par une raison ou une autre, on cherche à n'introduire que des couleurs à l'albumine.

Elles se traitent du reste comme l'outremer et leur préparation n'exige aucune règle particulière et ne présente aucune difficulté.

3. Échantillon imprimé avec de l'ocre fixé à l'albumine.

Les tissus imprimés avec des couleurs à base d'oxyde de fer laissent une cendre rouille dans laquelle l'analyse permet de constater acilement la présence du fer.

JAUNES ET ORANGES DE CHROME.

Ils présentent sur ceux fixés par voie chimique l'avantage d'un traitement bien plus simple et plus rapide. Ils réclament cependant des soins particuliers en raison de la facilité avec laquelle le plomb se sulfure. On doit donc exclure l'huile, les corps acides ou acidifiables qui tendent à dégager le soufre de l'albumine. Le fixage des oranges de chrome à l'eau bouillante acidifiée les fait tourner au bistre ; il en est de même avec l'eau alcalinisée et les oxydants.

Le chromate basique de plomb conserve l'albumine et la préserve de la putréfaction. Dans cette application on doit préférer la térébenthine à l'huile.

VERT GUIGNET.

C'est une des plus difficiles parmi les couleurs albumine. Elle a en effet une grande tendance à encrasser les gravures. Lorsque le vert n'est pas très-bien lavé, il coagule facilement plusieurs épaississants, mais ces inconvénients résultent uniquement de ce que le vert Guignet est un produit nouveau. Les progrès, réalisés dans sa préparation industrielle, permettent déjà de les éviter en grande partie, et ils ne tarderont pas à disparaître tout à fait.

4. Échantillon de vert Guignet imprimé et fixé à l'albumine.

Le vert Guignet sur tissu laisse à l'incinération une cendre d'un vert noirâtre qui colore en vert, dans les deux flammes, une perle de borax. L'action des acides étendus et des alcalis ne le modifie pas.

Sa teinte spéciale et sa propriété d'être un vert lumière le font aisément reconnaître à la simple inspection.

VERT SCHWEINFURT.

Les verts Schweinfurt exigent les mêmes précautions que les jaunes et oranges de chrome, pour éviter la sulfuration. On les distingue à la teinte qui n'est pas altérée par la lumière artificielle, et en recherchant par les moyens analytiques ordinaires la présence de l'arsenic et du cuivre (ce dernier dans les cendres ; le premier en traitant le tissu par l'acide sulfurique concentré et chaud jusqu'à carbonisation, ajoutant de l'eau et versant le liquide dans un petit appareil de Marsh monté avec du zinc et de l'acide sulfurique exempts d'arsenic).

5. Échantillon de vert Schweinfurt imprimé et fixé à l'albumine.

BLANC DE ZINC.

On a imprimé du blanc de zinc à différentes époques, par-dessus d'autres couleurs, ordinairement en picots ou en hachures serrées, et on obtenait ainsi des effets de doubles teintes.

Cette impression est difficile, la poudre encrassant la gravure.

GRIS DE CHARBON.

Pas plus que l'outremer et le vert Guignet, la matière colorante noire fournie par le carbone amorphe n'a pu être fixée par voie chimique.

Cependant dans certaines étoffes chinoises on trouve du gris dont la matière colorante est du carbone non fixé par l'albumine.

Les circonstances dans lesquelles le carbone devient libre ne sont pas de nature à recevoir des applications en teinture et en impression.

Les variétés de carbone employées sont le noir de fumée qui offre toutes les qualités de finesse désirables et le noir d'os qu'on trouve dans le commerce, broyé à l'eau et bien pulvérisé.

Le noir de fumée renferme une notable proportion d'huiles empyreumatiques qui rendent difficile son empâtement avec les épaississants. Si cette opération est imparfaitement exécutée, on n'obtient que des nuances tachetées et picotées. Aussi fait-on subir au noir une ébullition préalable à la soude caustique qui dissout les matières huileuses, puis un lavage à l'eau ; ou, ce qui vaut mieux encore, un traitement à l'acide sulfurique concentré suivi d'une dessiccation.

Les gris de charbon sont en moyenne plus solides que les outremers ; le pouvoir colorant de la poudre de charbon est en effet beaucoup plus fort, et ce sont les tons clairs, plutôt que les foncés, que l'on cherche à obtenir.

L'albumine du sang peut remplacer sans aucun inconvénient celle des œufs.

On mélange ordinairement le noir à son poids d'outremer, pour remplacer le gris jaunâtre qu'il donnerait seul, par un gris bleuté. Pour les différentes nuances modes on fait encore intervenir le jaune de chrome, l'ocre, le blanc de

zinc, les laques végétales et même les couleurs d'aniline. En variant la nature et les proportions de ces additions on peut reproduire à volonté une nuance quelconque.

On reconnaît le gris de charbon imprimé à sa teinte et à sa résistance à l'action des agents chimiques énergiques (acides sulfurique, chlorhydrique, nitrique concentrés, chlore, acide hypochloreux, alcalis caustiques concentrés). Par l'incinération la couleur noire disparaît; il ne reste qu'une quantité insignifiante de cendre dérivée du tissu et de l'albumine.

6. Échantillon de gris de charbon imprimé et fixé à l'albumine.

VIOLET ALBUMINE.

Avant l'invention des violets d'orseille et d'aniline, on imprimait beaucoup de violets albumine formés par un mélange d'outremer et d'une laque de cochenille.

Ce genre de même que ceux qui résultent de la fixation mécanique, des *laques végétales* (laques de cochenille, de bois, de garance, de graine de Perse, etc.) ne présente rien de particulier et nous renvoyons à ce que nous avons déjà dit.

Les laques de garance en particulier ne donnent jamais sur tissu les nuances vives et foncées des couleurs garancées par voie de teinture.

VERMILLON.

Le sulfure de mercure dans sa variété rouge et belle peut s'imprimer à l'albumine et donne d'assez beaux rouges, quoiqu'un peu ternes.

On le reconnaît sur tissu à son inaltérabilité sous l'influence des alcalis et des acides, même de l'acide nitrique. Par la calcination il disparaît. Enfin, en dissolvant le tissu dans l'eau régale, on trouve dans la liqueur un sel de mercure facile à déterminer.

7. Échantillon de vermillon de mercure fixé à l'albumine.

ROUGE AU CARMIN.

Depuis quelques années on imprime, surtout dans les articles meubles, un rouge à l'albumine qui imite parfaitement le rose garancé, et dont la matière colorante est le carmin de cochenille.

Cette couleur diffère des précédentes par ce fait que le carmin est ordinairement dissous dans l'ammoniaque, et c'est cette dissolution que l'on mélange à l'albumine. Par le vaporisage l'ammoniaque se dégage et le carmin devenu insoluble est fixé par l'albumine coagulée. Peut-être se produit-il aussi une combinaison chimique entre le carmin et la substance protéique; dans ce cas cette préparation tien-

drait le milieu entre celles où l'albumine joue le rôle de mordant et celles où elle agit comme fixateur mécanique.

On dissout environ 3 parties de carmin dans 2 parties d'ammoniaque, et on mélange avec plus ou moins d'eau d'albumine. L'albumine peut être remplacée par une solution ammoniacale de caséine.

On emploie aussi le carmin en pâte sans dissolution préalable. Le produit dont on se sert est plus ou moins beau et d'une valeur qui varie depuis 80 fr. jusqu'à 3 fr. le kilogramme, selon la richesse de l'impression.

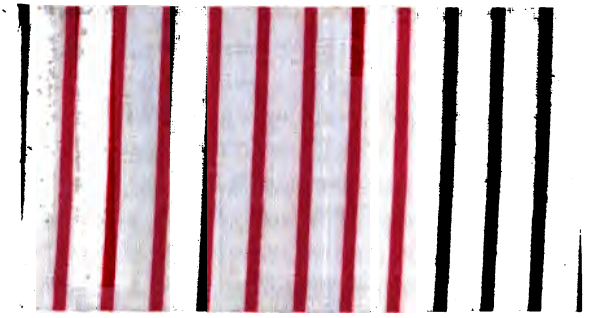
D'après les observations de M. Camille Kœchlin, le tartrate d'ammoniaque augmente considérablement l'éclat de cette couleur.

Après le vaporisage la fixation est complète ; la couleur est passablement solide à la lumière.

Le carmin imprimé se distingue des roses garancés avec lesquels il offre le plus d'analogie de teinte, et de tous les autres rouges, par sa solubilité dans l'ammoniaque.

Un échantillon de ce rose immergé dans de l'eau ammoniacale se décolore peu à peu sans virer au violet ni au jaune, et le bain se colore en rose très-beau.

8. Échantillon de rose carmin fixé à l'albumine.



DES SUBSTANCES QUI PEUVENT REMPLACER L'ALBUMINE COMME FIXATEURS MÉCANIQUES ET PLASTIQUES.

Nous l'avons déjà dit, l'albumine n'a pas encore été remplacée. Les composés présentés de divers côtés, comme devant la détrôner, n'offrent en général que l'avantage de l'économie, mais ne peuvent rivaliser avec elle ni pour la solidité, ni pour la pureté des nuances.

Parlons d'abord des substances albuminoïdes ou protéiques.

On a successivement cherché à tirer parti de la caséine, du gluten, de la fibrine.

La *caséine* est, comme on le sait, soluble dans les liqueurs alcalines, dont elle est reprécipitée intacte par les acides.

Sa solution ammoniacale l'abandonne même par l'évaporation seule, en même temps que l'ammoniaque se dégage. C'est ordinairement cette dernière propriété que l'on utilise pour la fixation des couleurs insolubles. La caséine donne avec l'ammoniaque une dissolution très-homogène, de consistance gommeuse, fournissant des couleurs qui s'impriment très-bien ; aussi les emploie-t-on de préférence pour les dessins difficiles qui demandent une préparation homogène. Le vaporisage est nécessaire pour la complète élimination de l'ammoniaque ; un simple passage en eau bouillante ne suffirait pas. L'impression ne résiste pas au savon et aux alcalis.

Les nuances sont plus opaques qu'avec l'albumine. Les matières colorantes que l'on peut imprimer avec une solution alcaline de caséine sont restreintes à celles qui ne sont pas modifiées par les alcalis ; l'outremer est du nombre.

La couleur dite *argentine* (étain métallique en poudre) s'imprime spécialement à la caséine.

Voici comment on opère pour ce genre exécuté dès 1829 en Angleterre.

On commence par se procurer, par des procédés que nous

indiquerons plus tard (voir Couleurs métalliques) de l'étain dans un état convenable de division ; on en délaye environ 360 gram. dans un litre de dissolution ammoniacale de caséine et on imprime au rouleau ou à la planche, après avoir légèrement apprêté le tissu, afin que la couleur reste autant que possible à la surface.

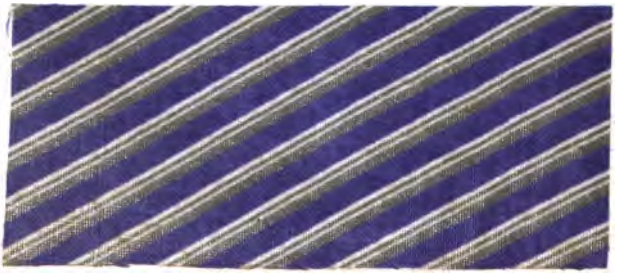
Après l'impression la couleur est grise; l'éclat métallique s'obtient en passant plusieurs fois le tissu par une calandre à friction, à chaud.

L'argentine a été principalement employée dans l'article doublure ; imprimée en petits filets sur des fonds diversement colorés, elle imite assez bien la soie.

Ces impressions ne sont même pas complétement enlevées par un premier lavage. L'application de la couleur argentine est, au rouleau surtout, l'une des plus difficiles; probablement par suite de la parenté entre le métal de la couleur et celui du rouleau. Non-seulement elle encrasse opiniâtrément la gravure, mais souvent elle se rassemble sous la racle en un filet métallique qui empêche le fonctionnement régulier de cette partie essentielle de la machine.

Il faut donc, pour balancer autant que possible ces propriétés entravantes, employer un épaississant visqueux et incorporer à la couleur des matières grasses et de la glycérine.

9. Échantillon d'argentine fixé à la caséine.



Les autres métaux ne se prêtent pas aussi bien à ce genre que l'étain.

Quelquefois la poudre colorée coagule la solution ammoniacale de caséine qui, en général, est très-facilement coagulée. Ainsi la plupart des autres épaississants agissent dans ce sens. Il faut éviter avec soin de vaporiser et à plus forte raison d'imprimer une solution ammoniacale de caséine à côté des couleurs qui peuvent être endommagées par les vapeurs alcalines qui se dégagent. Ainsi on ne doit pas faire un gris de charbon à la caséine auprès d'un bleu vapeur au prussiate. On voit que les cas où l'albumine est susceptible d'être remplacée par la matière protéique du lait, sont peu nombreux.

On dissout quelquefois la caséine dans la chaux et on laisse à l'acide carbonique de l'air le soin de déplacer la base; mais ce mode de liquéfaction qui fournissant une excellente colle qui, une fois durcie, résiste à l'eau et à la plupart des agents, est moins fréquemment en usage. Il exige en effet de grandes précautions et ne réussit que si la caséine a été purifiée par des lavages prolongés.

Ce mélange se coagule très-promptement et ne se divise pas assez pour pénétrer dans le tissu; il convient donc de retarder la dessiccation avant le vaporisage, en enveloppant les pièces dans des toiles humides.

Les fabricants se servent soit de la caséine fraîche, précipitée par un acide du lait bien écrémé, soit de la lactarine ou caséine desséchée que l'on trouve dans le commerce.

D'après une observation intéressante de M. E. Meyer, en imprimant une couleur épaissie avec une solution de caséine dans l'ammoniaque sur un tissu préparé au sucrate de chaux, elle devient, après vaporisage, aussi solide qu'avec l'albumine; mais l'impression ne se fait pas aussi bien.

Gluten. On a tenté bien des efforts pour rendre ce produit applicable à la fixation des couleurs; s'ils n'ont pas abouti d'une manière absolue, ils ont cependant amené des résultats qui méritent de fixer l'attention.

Le gluten est, comme la caséine, soluble dans les alcalis; seulement ces dissolutions sont moins stables et se coagulent spontanément avec la plus grande facilité. Il suffit souvent des plus faibles influences pour amener ce résultat fâcheux; la dessiccation n'est pas même nécessaire, et le repos seul conduit à la séparation de la matière protéique.

On conçoit que si une poudre insoluble se trouve incorporée à de semblables liquides, elle se trouvera entraînée au moment de la séparation du gluten et par cela même fixée. Ces couleurs au gluten alcalin sont donc de véritables couleurs d'application, que l'on n'a qu'à laisser séjourner quelque temps après l'impression pour pouvoir les laver, en se passant du vaporisage.

Il va sans dire que les dissolutions de gluten doivent être employées fraîches.

On a proposé une foule de recettes pour la préparation de semblables dissolutions ; on s'est servi tour à tour de la soude caustique, de l'ammoniaque, de la chaux, du sucrate de chaux, de carbonate de soude, d'acide acétique.

La Lucine de M. Liès-Bodard est du gluten desséché après une fermentation préalable.

Quand on fait intervenir la chaux, il est essentiel de n'ajouter que la quantité de lait de chaux strictement nécessaire à la dissolution du gluten. Lorsqu'il n'y en a pas assez, il reste du gluten en pâte; dans le cas contraire, la couleur est plus instable et plus sujette à mousser. Toutes ces préparations gagnent en solidité par le vaporisage.

M. Oscar Scheurer a utilisé, pour obtenir des dissolutions de gluten, l'action remarquable qu'exerce sur lui, aussi bien que sur la fibrine musculaire, une eau chargée de quelques millièmes d'acide chlorhydrique ou lactique. Macéré pendant vingt-quatre heures avec son poids d'une semblable liqueur, il est complétement désagrégé et se délaye avec la plus grande facilité dans l'eau acide qui le baigne; une addition d'acide acétique complète la liquéfaction.

Les couleurs préparées ainsi se fixent par simple application et mieux par vaporisage. Lorsqu'on sature l'acide libre, tout le gluten se précipite. On ne peut donc faire usage de cette méthode que pour les produits colorés que n'altèrent pas les acides faibles, d'ailleurs la préparation ne se conserve guère mieux que celle aux alcalis.

On est venu à différentes reprises présenter aux fabricants de Mulhouse divers produits dérivés du gluten ; mais ils n'ont pas été jugés préférables à ceux dont nous avons parlé ; du reste leur mode d'obtention n'a pas été publié.

Fibrine. — La fibrine du sang et de la chair est employée, quoique très-rarement, de la même manière que le gluten. La *protéine* extraite de la chair de poisson, dont elle conserve une odeur très-sensible, se dissout également dans les alcalis ou la chaux. Le soi disant coagulum qu'elle fournit est opaque comme celui du gluten et la solidité des couleurs laisse beaucoup à désirer.

La dissolution ammoniacale de caséine se prépare avec 7 kilogrammes, 500 de caséine sèche, 28 litres d'eau tiède et 1 kilogramme d'ammoniaque liquide du commerce à 20 p. 100. On remue jusqu'à homogénéité complète.

Dissolution de gluten à la soude donnant de bons gris de charbon d'application.

5 kilogrammes de gluten sec en poudre, 36 litres d'eau ; bien délayer et ajouter 2 litres, 5 de soude caustique à 25°.

Dissolution de gluten à la chaux.

20 kilogrammes de gluten en pâte, on ajoute 1 à 2 litres de lait de chaux à 250 grammes de chaux vive par litre.

Dissolution de gluten à l'acide.

5 litres d'eau tiède, 100 grammes d'acide chlorhydrique, mélanger et y mettre 5 kilogrammes de gluten frais, puis, quand la masse est devenue homogène, on ajoute, pour liquéfier, 2 litres d'acide acétique à 8°.

Le gluten abandonné à lui-même s'acidifie, se désagrége, et peut se dissoudre par addition d'eau. On a aussi tiré parti de ce phénomène pour préparer une colle au gluten.

En dehors des substances albuminoïdes on a proposé : 1° La dissolution ammoniacale de gomme laque, pour la fixa-

tion de l'outremer ; la pratique n'a pas adopté le procédé.

2° Le copal ramolli dans l'acétone et dissous dans l'essence de lavande. Il donne des impressions qui résistent assez bien au lavage, même à l'ébullition.

3° La dissolution de caoutchouc dans l'essence de goudron, l'huile de naphte ou de pétrole.

C'est un excellent fixateur de l'outremer sur laine ; on l'avait même préféré à l'albumine pour l'impression sur cette fibre textile, car il durcit beaucoup moins le tissu ; mais depuis la découverte du bleu de France et du bleu d'aniline on n'imprime plus autant d'outremer sur laine ; d'ailleurs la couleur offre des dangers d'incendie.

4° Un genre d'impression qui s'est beaucoup fait à certaines époques et s'exécute encore maintenant dans quelques articles, surtout sur laine, c'est celui de véritables couleurs à l'huile.

Les poudres colorées sont empâtées avec une huile siccative ; ces couleurs qui s'impriment ordinairement sur les fonds foncés, doivent être très-couvrantes et renfermer beaucoup de blanc de zinc. Elles donnent alors lieu à de très-jolis effets de broderie.

5° Une dissolution de résine dans l'huile de lin.

6° La sandaraque, le mastic dissous dans l'acide acétique. Le meilleur moyen pour apprécier le degré de solidité d'une couleur fixée avec un fixateur mécanique, consiste à passer le tissu en savon bouillant, puis à exercer sur lui une légère friction.

Les impressions à l'albumine résistent généralement à cette épreuve, tandis qu'avec ses divers succédanés la matière colorante se détache avec plus ou moins de facilité.

PRODUCTIONS ÉPIDERMIQUES.

Toutes les productions épidermiques semblent constituées par une seule et même substance à différents états d'agrégation.

Elles sont insolubles dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique concentré. Les alcalis à froid les gonflent sans les liquéfier ; par l'ébullition ils les dissolvent, mais en les décomposant et en dégageant de l'ammoniaque.

Leur molécule renferme une assez forte proportion de soufre (2,5 à 3 p. 100) dont une partie réagit sur les alcalis pour donner un sulfure.

Dans le digesteur de Papin elles se dissolvent, bien que difficilement, et le liquide ne gélatinise pas, ce qui les distingue du tissu organique des os, du derme et des cartilages.

La plus importante de toutes, celle qui nous intéresse davantage, c'est la *laine*.

LAINE (1).

La laine est une substance filamenteuse, sécrétée par la peau du mouton et de quelques variétés de chèvres. L'emploi de cette précieuse matière textile, dans la confection des tissus, remonte à la plus haute antiquité et a précédé de beaucoup celui des fibres végétales ; ses qualités physiques, la longueur de ses filaments, leur finesse, leur force, leur élasticité, leur couleur blanche, jaune ou brune, enfin la beauté des nuances qu'elle peut prendre en teinture, dépendent de la race de l'animal, du climat, des soins apportés à l'entretien des bêtes, de l'âge, de la place du corps où elle est coupée, et beaucoup aussi de leur état de santé plus ou moins parfait.

De là les distinctions en laines de toison mères ou d'agneaux, en laines pelades ou écouailles (laines prises sur les animaux morts de maladie).

(1) *Bibliographie générale*. Dumas, *Traité de chimie appliquée aux arts*, t. VIII, p. 162 et suiv. ; 1846. Girardin, *Leçons de chimie élémentaire* (4e édit.), t. II, p. 468 et 498 ; 1861. Persoz, *Traité de l'impression des tissus*, t. I, p. 321, t. II, p. 86 ; 1847. Chevreul, *Mémoire sur la composition immédiate de la laine. Théorie de son désuintage*, etc., *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. X, p. 631 ; 1840. T. XLIII, p. 130. *Chimie appliquée à la teinture*, t. II, p. 239; 1830. Alcan, *Traité de la filature du coton* (2e édit.), texte et planches ; 1865. Gerhardt, *Traité de chimie organique*, t. IV, p. 497.

Les laines de toison sont coupées sur le mouton vivant et en bonne santé. Les laines mères proviennent des individus adultes ; elles ont plus de valeur que les laines d'agneaux.

Le meilleur produit se trouve sur les épaules, la base du cou, le dos et les flancs. Celui des jambes, du ventre, de la tête et des fesses est de qualité médiocre.

La grosseur des filaments peut varier de $^1/_{25}$ à $^1/_{65}$ de millimètre de diamètre ; ce qui donne lieu aux divisions des laines en superfines, fines, moyennes, grosses et supergrosses. La longueur des brins est de 40 à 180 millimètres. Ils sont frisés et leur finesse est en raison inverse de la longueur et directement proportionnelle au nombre des frisures. — Vus au microscope avec un grossissement de 350 à 400 en diamètre, ils offrent l'apparence de cylindres dont la surface est recouverte d'écailles disposées en recouvrement de bas en haut et légèrement courbées en dehors. C'est à ces écailles imbriquées que la laine doit la propriété de former facilement un feutrage ; on remarque aussi des stries très-fines parallèles à l'axe et quelquefois une ligne obscure à l'intérieur, dénotant un canal central rempli d'air ou d'un liquide plus ou moins coloré. — Le diamètre du tube va en diminuant de la racine à l'extrémité, où il se termine en cône. Les filaments ne se tiennent pas droits, mais ont une grande tendance à se contourner. — Ils sont très-élastiques. (*fig.* 10, pl. I).

On coupe la laine chaque année sur le dos de l'animal, pendant l'été. Le produit d'un individu porte le nom de toison ; son poids varie de 6 kilogrammes à 1,5 kilogrammes selon la taille.

Dans certaines contrées, en Angleterre par exemple, on a l'habitude de laver le mouton à la rivière, avant de lui enlever sa toison. La laine est alors dite lavée à dos. D'autres fois on exécute ce lavage préliminaire sur la toison brute (lavage marchand) ; mais dans l'un et l'autre cas la fibre renferme encore une forte proportion de substances étrangères con-

nues sous le nom de suint. L'élimination du suint ou désuintage est une des premières opérations que subit la laine; elle s'exécute aussi très-souvent sur le produit brut non lavé.

— M. Chevreul a étudié avec soin la composition de la laine au point de vue du suint. D'après ses observations, la fibre textile pure de la laine mérinos ne forme que les 31,23 de la substance telle que la porte l'animal. La proportion de suint s'élèverait ainsi à 68,77. Elle est d'autant plus forte que les laines sont plus fines; son poids minimum pour des laines supergrosses est de 25 p. 100.

Le suint se compose : 1° de matières terreuses plus ou moins adhérentes et dont une partie se détache par simple lavage à l'eau, tandis que l'autre reste fixée jusqu'à ce que l'on ait enlevé la graisse par un traitement convenable; 2° de parties solubles dans l'eau, composées principalement de savons à base de potasse, d'acétate de potasse et, selon M. Maumené, d'un sel potassique contenant un acide organique spécial, sirupeux (lactique?); 3° de plusieurs graisses neutres. M. Chevreul y signale, outre l'oléine et la margarine, deux corps gras neutres non saponifiables, solubles dans l'alcool bouillant, dont l'un, la *stéarérine*, a la consistance de la cire, et l'autre, l'*élaérine*, fond à 15° et offre l'apparence de la térébenthine.

Le poids de ces deux matières grasses s'élève à 17 p. 100 parties de la laine mérinos désuintée. La stéarérine est molle à 45° et fluide à partir de 55°. Elle cristallise en petites aiguilles.

Voici du reste la composition de la laine mérinos séchée à 100° (Chevreul) :

Matières terreuses qui se déposent dans l'eau de lavage...	26,06
Suint soluble dans l'eau froide.....	32,74
Graisses neutres.....	8,57
Matières terreuses détachées après l'élimination des graisses	1,40
Fibre textile.....	31,23
	100,00

Dans un travail plus récent, M. Chevreul annonce avoir trouvé dans le suint : de l'oxalate de chaux, du chlorure de potassium, de la silice, de l'acide valérianique, deux sels à bases de potasse à acides spéciaux, et au moins cinq matières grasses dont aucune n'a d'analogies avec celle que l'on trouve dans la graisse du mouton.

La fibre, débarrassée par l'eau, l'alcool et l'éther des substances étrangères, offre la composition et les propriétés générales de l'épidermose. Elle laisse de 0,3 à 0,5 p. 100 de cendres formées de phosphate de chaux et de magnésie, de sulfate et de carbonate de calcium, de silice et de peroxyde de fer. Après un traitement à l'acide chlorhydrique, la matière minérale n'est plus que de 1 à 2 millièmes.

Nous insisterons surtout sur la présence du soufre, vu le rôle important qu'il joue dans la pratique. Une grande partie de ce soufre se sépare facilement sous des influences alcalines. Ainsi, trempée dans une solution de plombite de soude (solution d'hydrate d'oxyde de plomb dans un excès de soude), la laine devient noire par suite de la formation de sulfure de plomb. A 150° la laine dégage une odeur sulfureuse sensible. L'eau favorise le dégagement de la vapeur sulfureuse, car il suffit de faire bouillir de l'eau sur de la laine pour la reconnaître dans la vapeur qui se dégage.

Il résulte de là qu'il convient d'éviter dans les couleurs claires tout contact avec les surfaces métalliques et l'intervention de sels métalliques, tels que préparations de plomb, de cuivre, d'étain, surtout quand il s'agit de vaporiser.

M. Chevreul élimine le soufre actif de la laine qui sert dans la manufacture des Gobelins, en immergeant celle-ci pendant vingt-quatre heures dans un lait de chaux froid, puis en lavant dans l'acide chlorhydrique faible et enfin à l'eau. Vingt-huit macérations de quarante-huit heures dans l'eau de chaux, et vingt-huit traitements à l'acide chlorhydrique, ne suffisent pas pour enlever tout le soufre. La laine en garde

encore environ 0,46 p. 100, bien qu'elle ne se colore plus par le plombite de potasse.

La laine dégraissée prend à 160° une teinte jaune qui est plus intense si on l'a privée de son soufre. Avant le dégraissage, elle devient brune dans les mêmes conditions ; à 130°, elle dégage de l'ammoniaque.

Le réactif de Schweitzer est sans action sur elle à froid ; à chaud il la dissout.

Le chlore et les hypochlorites l'altèrent en la colorant en jaune. L'acide nitrique, même étendu, la colore en jaune intense. Les lessives caustiques la désagrégent et la dissolvent. Les carbonates alcalins et les savons en solutions pas trop concentrées et à une température qui ne dépasse pas 60° ne la modifient pas sensiblement.

La laine répand, en se décomposant par la chaleur, une odeur de corne brûlée très-sensible. Un fil de cette substance enflammé à une chandelle, donne un globule boursouflé et poreux qui pend à son extrémité. On utilise souvent cette réaction pour découvrir rapidement la nature de la fibre textile dont est formé un tissu.

Elle est très-hygrométrique et perd dans le vide sec 7,75 p. 100 d'eau.

Lorsqu'elle est mise en présence des matières colorantes, son mode d'agir est spécial et bien différent de celui des fibres végétales. Ainsi, elle peut former avec certaines couleurs solubles de véritables combinaisons ou laques. Elle se comporte sous ce rapport comme l'albumine coagulée et en général comme les matières protéiques.

Plusieurs sels, l'alun entre autres, sont précipités par la laine de leurs dissolutions aqueuses et retenus énergiquement en vertu d'une force d'attraction spéciale.

Il convient aussi de tenir compte en pratique de l'action réductrice qu'exerce cette fibre textile sur certains sels, tels que ceux de peroxyde de fer. Ces derniers sont ramenés par elle à l'état de sels de protoxyde.

Désuintage et dégraissage. — Avant d'être mises en œuvre dans les filatures, les laines surges ou en suint sont lavées ou désuintées et dégraissées ; c'est-à-dire débarrassées autant que possible des parties solubles et des matières grasses, formant, nous l'avons vu plus haut, plus de 50 p. 100 de leur poids brut. Ces deux opérations sont très-souvent, de nos jours, réunies en une seule.

Lorsqu'on traite la laine par l'eau tiède (35 à 40°), on dissout les sels à base de potasse et on obtient même, en opérant méthodiquement, une solution assez concentrée, qui, évaporée à sec, donne après calcination un résidu charbonneux très-riche en carbonate de potassium. MM. Maumené et Rogelet ont fondé sur ce fait un procédé de préparation de la potasse. 1 000 kilogrammes de laine fournissent ainsi au moins 75 kilogrammes d'un carbonate plus pur que celui du commerce, obtenu par le lessivage des cendres.

L'eau de macération de la laine peut, en raison des savons alcalins qu'elle renferme, dissoudre et éliminer une certaine quantité de graisses neutres. On arrive donc à de meilleurs résultats en traitant la laine par de l'eau chargée de suint, qu'en la lavant à grande eau. C'est sur ces principes que sont fondés le désuintage et le dégraissage partiel.

Après avoir trié les laines d'après leur qualité, on les immerge dans des cuves contenant de l'eau à 35 ou 40° ; elles y séjournent dix-huit à vingt heures. La dissolution du suint est soutirée et chauffée à 50 ou 75°. On y plonge la laine par petites portions et pendant quelques minutes, en la soulevant constamment avec un bâton lisse. La fibre est ensuite égouttée dans des paniers en osier, lavée à l'eau courante, exprimée, étalée et séchée.

Le dégraissage proprement dit se fait dans des bains alcalins montés avec de l'urine putréfiée, des cristaux de soude ou du sel de soude, souvent avec un mélange des deux. La température du bain varie de 55 à 80°.

L'agent actif dans l'urine est le carbonate d'ammonium

formé par la transformation de l'urée. L'emploi de cette liqueur alcaline est aujourd'hui beaucoup plus restreint qu'autrefois.

Lorsque la laine doit être teinte en bleu d'indigo, on lui fait subir plusieurs dégraissages successifs en séchant chaque fois et en laissant un mois d'intervalle entre chaque opération.

BLANCHIMENT DES TISSUS DE LAINE.

La laine filée et tissée n'est pas encore dans un état propre à recevoir l'impression des couleurs. Outre la matière grasse naturelle que n'a pu enlever complétement le dégraissage qui précède les opérations de la filature, elle contient des graisses introduites artificiellement pendant la filature et le tissage, des saletés de toute espèce ; elle offre en outre une teinte jaune fauve désagréable à la vue, et un duvet assez abondant qui gênerait beaucoup dans l'impression.

La préparation préliminaire des tissus de laine comprend, comme celle du calicot, trois séries d'opérations, savoir :

Le grillage ou flambage qui enlève le duvet, le dégraissage qui fait disparaître les corps gras, et le blanchiment proprement dit, ou décoloration qui détruit ou masque la matière colorante.

Le grillage s'exécute comme pour les étoffes de coton, en faisant passer les pièces bien tendues avec une vitesse convenable sur une plaque métallique convexe chauffée au rouge. Une hotte à tirage assez énergique doit enlever les produits très-odorants qui dérivent de cette calcination superficielle. Ce grillage peut être remplacé par le flambage nouveau dans lequel la flamme du gaz de l'éclairage, mélangé d'air, lèche le tissu. Il importe de ne pas chauffer trop fortement, car les corps gras, ainsi modifiés par la chaleur, sont plus difficiles à enlever dans les opérations subséquentes.

Les pièces grillées sont arrosées avec de l'eau avant de s'enrouler de nouveau et l'on a soin de faire tomber au

moyen d'une brosse les petits fragments de matière calcinée qui y adhèrent. Quant au dégraissage et à la décoloration, la connaissance que nous venons d'acquérir des propriétés de la laine, nous permet de prévoir qu'il n'est pas possible de faire intervenir des agents aussi énergiques que pour le coton, ni d'atteindre des températures aussi élevées.

Les savons alcalins (savon blanc) et les carbonates alcalins (cristaux de soude), sont les seuls produits chimiques utilisés pour enlever les corps gras. La température à laquelle on peut opérer ne doit pas dépasser 60° centigrades.

Leur action est nécessairement moins énergique et moins complète que celle de la chaux caustique et du sel de soude, à des températures de 100 et 130°, dans le blanchiment du coton. Nécessairement il n'y a pas de saponification possible des graisses ou saponification peu marquée par le savon, mais simplement dissolution et émulsion.

Les pièces dans leur passage à travers les bains alcalins doivent être tendues. On évite ainsi la contraction irrégulière de la fibre et on favorise autant que possible la dissolution des corps gras dans les alcalis carbonatés et dans le savon.

A cet effet elles se déroulent d'une manière continue du cylindre en bois qui les a reçues après le grillage, pour passer dans une cuve rectangulaire, munie de deux séries de roulettes, l'une inférieure et l'autre supérieure au niveau du liquide. Elles circulent de haut en bas et de bas en haut, en allant d'une roulette à l'autre ; et lorsqu'elles ont atteint la dernière, elles s'engagent au sortir de la lessive entre deux cylindres très-rapprochés et garnis de drap, destinés à exprimer l'excédant de liquide. De là elles se rendent dans une seconde cuve à roulette, contenant de l'eau tiède, où elles se lavent avant de s'enrouler sur un second cylindre. Quelquefois aussi, on les enroule avant le passage en eau, et on conserve les rouleaux de tissu humide, imbibé de solution alcaline, pendant quelques heures, pour laisser à la substance active le temps de produire tout son effet.

Les cuves sont portées à la température convenable par un courant de vapeur d'eau.

Dans certaines fabriques, on remplace le foulard par un appareil plus simple. On se contente d'un moulinet au moyen duquel on fait circuler les pièces cousues ensemble sous forme d'une chaîne fermée et non tendue dans le liquide chauffé à 40 ou 50°.

Chaque passage en savon et en cristaux de soude est suivi d'un lavage à l'eau chaude. On commence généralement par un lavage à l'eau pour continuer par un savonnage avec ou sans addition de cristaux de soude, viennent ensuite un passage en cristaux de soude seul et un lavage ; après quoi on procède à la décoloration par le soufre ou plutôt par l'acide sulfureux formé pendant sa combustion.

Le premier soufrage peut être suivi d'une nouvelle série de passages en bains alcalins et d'un second soufrage. On consomme environ 500 grammes de cristaux de soude par pièce de 3 kilogrammes.

L'acide sulfureux remplace dans la décoloration de la laine le chlore qui rend de si grands services pour la préparation des fibres végétales.

On peut chercher à expliquer l'effet de l'acide sulfureux, effet qui est toujours loin d'être complet, puisque que l'on doit masquer par l'azurage la couleur jaunâtre qui persiste, soit en admettant qu'il agit en vertu de ses propriétés réductrices bien connues et qu'il désoxyde la matière colorante, soit en invoquant la faculté qui lui a été reconnue par M. Schoenbein, d'ozonifier l'oxygène de l'air, de le faire passer à sa modification active et de fournir à la matière colorante de l'oxygène naissant ; enfin, lorsqu'on étudie la manière d'être de l'acide sulfureux vis-à-vis des couleurs des fleurs, on reconnaît qu'en les décolorant, il ne fait que masquer la couleur par suite d'une combinaison qu'il contracte avec elle. Ainsi, un bouquet de violettes décoloré par

l'acide sulfureux, passe au vert sous l'influence de l'ammoniaque, et au rouge par l'acide sulfurique.

La matière colorante de la fleur est donc remise en liberté par ces deux agents, et elle apparaît avec la modification de teinte qu'elle subirait par l'un ou l'autre de ces corps.

L'action réductrice de l'acide sulfureux s'exerce plutôt sur des oxydants énergiques, tels que l'acide azotique, les acides chromique, hypermanganique, etc.; elle ne paraît donc pas devoir être invoquée dans ce cas particulier. Il n'est pas non plus probable que la décoloration soit due à une oxydation provoquée par l'ozone. Car les oxydants les plus variés ne produisent pas le blanchiment de la laine.

Reste la dernière manière de voir d'après laquelle la matière jaune-fauve de la laine serait masquée et non détruite, par le fait d'une combinaison avec l'acide sulfureux. Cette opinion s'appuie encore sur ce que la laine blanchie au gaz sulfureux ne tarde pas à jaunir au contact de l'air.

Cependant, d'après M. Girardin, M. Pion à Elbeuf est parvenu à éviter cet effet, en remplaçant le soufrage ordinaire par une immersion plus ou moins prolongée de la laine dans une dissolution de sulfite de soude additionnée d'acide chlorhydrique. Le blanchiment est ainsi plus complet; les laines les plus jaunes et les plus communes deviennent d'un blanc magnifique et persistant.

Il semble donc que dans ce cas l'altération de la matière colorante est plus marquée; et cependant, la différence entre les deux procédés n'est pas assez radicale pour que l'on puisse invoquer une réaction distincte dans les deux cas. Peut-être la substance colorante se modifie-t-elle par l'acide sulfureux en devenant soluble dans le bain qui l'enlève, tandis que le même effet n'a pas lieu aussi complétement par la méthode d'exposition dans un soufroir. Quoi qu'il en soit, la théorie de l'action qu'exerce l'acide sulfureux sur la laine n'est pas encore établie d'une manière satisfaisante.

D'après M. Persoz, c'est M. d'Oreilly (germinal an IX),

qui, le premier, a proposé de substituer l'acide sulfureux liquide à l'acide gazeux. Quant à l'emploi de l'acide sulfureux lui-même, il date d'une époque très-éloignée.

Les citations de Pline et d'Apulée, faites par M. Girardin, ne laissent aucun doute à cet égard et montrent qu'il était connu des anciens.

Les appareils pour les soufrages ou les soufroirs employés de nos jours peuvent être rangés dans deux catégories.

Tantôt ce sont des chambres en maçonnerie fixée avec du ciment et quelquefois goudronnées, plus hautes que larges, dans lesquelles on suspend les pièces encore humides à des perches horizontales disposées parallèlement à la partie supérieure. Le soufre est brûlé dans de petits fourneaux disposés aux quatre coins de la chambre, et le tirage en est réglé de façon que le gaz sulfureux pénètre dans l'espace réservé au tissu. Il est en partie absorbé par l'humidité dont le tissu est encore chargé, et il produit ainsi son effet après une exposition plus ou moins longue.

D'autres fois on se sert de soufroirs continus ou de chambres rectangulaires en maçonnerie ou en bois, à dimensions plus petites que les précédentes. Le tissu se déroule d'un rouleau et pénètre par une fente dans la partie supérieure de l'appareil où il circule, tendu par des roulettes, par couches horizontales, depuis le haut jusqu'au bas, pour sortir par une fente disposée à la partie inférieure de la paroi opposée. L'acide sulfureux engendré par la combustion du soufre s'élève en sens inverse de la marche des pièces pour s'écouler par un tuyau qui communique avec une cheminée d'appel. On peut absorber la plus grande partie du gaz sulfureux qui sort des soufroirs et qui serait perdu, en le faisant passer sur des cristaux de soude. On obtient ainsi du sulfite de soude susceptible de recevoir des applications.

Les pièces soufrées sont acides et imbibées d'acide sulfurique étendu. On sait, en effet, que ce corps prend naissance par l'oxydation lente de l'acide sulfureux au contact de l'air

et de l'eau, surtout en présence des corps poreux comme la laine. Il importe de faire disparaître cet agent corrosif avant de sécher; aussi doit-on soigneusement laver les pièces à l'eau tiède, quelquefois même on leur donne encore un léger bain de savon ; il ne reste plus alors qu'à azurer en passant dans un bain monté avec de l'eau et du carmin d'indigo, et enfin, on sèche au tambour. La petite quantité de bleu qui se fixe ainsi masque la couleur jaune qui persiste encore. On sait, en effet, que le bleu et le jaune sont complémentaires et se détruisent mutuellement.

Les chaîne-coton se blanchissent comme les laines pures ; le fil de coton qui entre dans leur préparation est ordinairement blanchi en pentes avant le tissage. J'ai eu l'occasion d'observer un accident assez remarquable développé sur de semblables tissus après le blanchiment. Les pièces conservées quelque temps en magasin offraient de nombreuses plaques blanches tranchant nettement sur le fond azuré. Évidemment en ces points le carmin d'indigo avait été décoloré par une action subséquente.

Ces plaques coïncidaient avec un affaiblissement tel de la fibre cotonneuse, que le tissu s'y déchirait avec la plus grande facilité.

Au moyen de réactifs convenables, j'ai pu déceler dans ces taches affaiblies la présence simultanée des acides sulfurique et sulfureux. Un examen attentif permettait de plus de constater leur origine, et de l'attribuer à des dépôts de graisse modifiée, que les opérations du dégraissage n'avaient pu éliminer.

L'acide sulfureux a probablement été fixé par le corps gras dans un état de combinaison telle que le lavage a été impuissant à le faire disparaître, puis, se dégageant peu à peu, il s'est transformé en acide sulfurique qui a affaibli la fibre végétale, en même temps que l'indigo se trouvait décoloré.

D'après les renseignements qui m'ont été fournis par M. Er. Schlumberger, on blanchit très-bien les écheveaux de

laine en les moulinant dans un bain de savon fort à 40 ou 50°, et en les suspendant sans les laver, pendant une nuit, dans la chambre à soufrer ; puis on sèche à l'air sans laver. On obtient ainsi un très-beau blanc.

Si les écheveaux sont destinés à la teinture, on les passe au sortir du soufroir dans un bain d'acide sulfurique faible, et on les lave bien à l'eau.

Le blanchiment de la laine a encore à faire des progrès très-sensibles pour se mettre au niveau de celui du coton, au point de vue de la perfection des résultats obtenus ; aussi la découverte d'une amélioration importante dans cette industrie, figure-t-elle parmi les desiderata du programme des prix de la Société industrielle.

SOIE (1).

La précieuse matière filamenteuse connue sous le nom de soie est remarquable entre toutes par son éclat, sa finesse, sa résistance à la rupture et la beauté des couleurs qu'elle est susceptible de prendre en teinture.

Elle est sécrétée par la larve ou chenille d'un insecte, le bombyce du mûrier ou bombyce à soie (*Bombyx* ou *Phalæna mori*). La larve elle-même est communément appelée ver à soie.

Les circonstances de sa formation sont assez intéressantes pour mériter de fixer notre attention.

(1) *Bibliographie générale.* Chevreul, *Leçons de chimie appliquée à la teint.*, t. II, p. 243 ; 1830. — Dumas, *Traité de chimie appliquée aux arts*, t. VIII, p. 290; 1846. — Persoz, *Traité théorique et pratique de l'impression des tissus*, t. I, p. 319, t. II, p. 104 ; 1847. — *Dictionnaire des sciences naturelles*, édité par M. Levrault, articles *Soie* et *Bombyce*, de M. Duméril, et *Mûrier*, de M. Loiseleur-Deslongchamps; 1824. — Girardin, *Leçons de chimie élémentaire appliquée aux arts industriels*, 4e édit., t. II, p. 474 et 504 ; 1864. — C. Laboulaye, *Dictionnaire des arts et manufactures*, article *Soie*. — Barreswill et Girard, *Dictionnaire de chimie industrielle*, t. I, p. 377 ; 1861. — Alcan, *Traité complet de la filature du coton*, nouvelle édit., atlas, pl. II. — *Annales des sciences physiques et naturelles*, etc., *de la Société d'agriculture*, etc., de Lyon. Articles divers. Rapports de la commission des soies.

Le ver à soie et en général les chenilles élaborent la soie à l'aide d'organes qui font l'office de glandes, et qui ont l'apparence de longs canaux repliés sur eux-mêmes et susceptibles d'être développés. Ils sont au nombre de deux, disposés parallèlement à l'axe de la chenille, au-dessous du tube digestif et reposant sur les ganglions nerveux. Leur diamètre va en augmentant vers le point où ils doivent se terminer; ils forment là une sorte de réservoir qui se continue en un canal excréteur capillaire plus ou moins long ; celui-ci aboutit à la lèvre inférieure où se trouve un tubercule mobile ou trompe, dans laquelle s'opère la réunion des deux conduits en un seul. Ce dernier conduit se termine par un véritable trou de filière.

Le contenu fluide du réservoir se compose de deux parties distinctes : un noyau en soie pure, transparente et blanche comme le cristal, et une enveloppe de grès liquide incolore ou coloré en jaune suivant l'espèce de ver (1).

On donne le nom de grès à l'ensemble des matières étrangères qui recouvrent comme un fourreau la fibroïne ou matière soyeuse pure.

Une section transversale du réservoir montre que la surface occupée par le grès représente 20 à 25 p. 100 du volume total. C'est environ ce que les soies perdent au décreusage, lorsque le grès disparaît en totalité dans une lessive alcaline.

Chaque réservoir fournit donc un *brin* simple à la *bave* composée, que le ver émettra et ce brin sera agglutiné à son voisin par le grès frais. La bave sortant de la trompe sera donc toujours double.

La matière de la soie est destinée à la construction de la coque dans laquelle la chenille doit subir sa métamorphose en chrysalide et en papillon.

On a utilisé cette matière soyeuse, lorsqu'elle est encore

(1) Duseigneur (E.), *Recherches sur le cocon et le fil de soie. Annales des sciences physiques*, etc., de Lyon, 2e série, t. III, p. 306; 1851.

liquide et contenue dans les organes qui la sécrètent pour en obtenir des fils beaucoup plus grossiers, mais aussi extrêmement résistants. C'est une sorte d'industrie qu'on exerce avec le ver à soie, en tirant de la larve la substance de la soie que l'on allonge pour en former une sorte de gros crin servant pour la pêche à la ligne, et sur lequel on monte des hameçons. On vend cette matière sous le nom vulgaire de mord-à-pêche.

Le ver à soie et la plante qui le nourrit, le mûrier, sont originaires de la Chine.

Les historiens de ce pays font remonter à une époque très-reculée la découverte de l'art d'élever, de multiplier le ver à soie et d'utiliser son fil pour la fabrication des étoffes. Voici ce qu'ils racontent à ce sujet : « L'impératrice Louï-Tseu fut chargée par son mari Hoang-Ti, qui monta sur le trône 2698 ans avant l'ère chrétienne, d'élever des vers à soie et de faire des essais pour employer la matière de leurs cocons à fabriquer des tissus.

« Après plusieurs tentatives, elle obtint un succès complet qui lui valut l'honneur d'être comptée au nombre des divinités (1). »

De la Chine, la culture du ver à soie et du mûrier passa lentement dans les Indes et en Perse, où elle resta bien des siècles avant de parvenir en Europe. On ne sait pas au juste à quelle époque la soie fut connue en Grèce. On peut cependant regarder comme certain, que ce ne fut qu'après les conquêtes d'Alexandre et ses victoires sur Darius.

Elle pénétra à Rome sous les premiers empereurs. Héliogabale porta la première tunique en soie pure, mais Aurélien refusait à sa femme des vêtements de soie, en lui disant : « Les dieux me préservent d'employer de ces étoffes qui s'achètent au poids de l'or ! »

Les auteurs anciens qui se sont occupés de la soie semblent

(1) Loiseleur-Deslongchamps, *loc. cit.*

avoir ignoré l'origine exacte de cette fibre textile et la manière de l'obtenir.

Vers le milieu du septième siècle, sous le règne de Justinien, deux moines rapportèrent des Indes à Constantinople le mûrier blanc et des œufs du ver merveilleux dont les produits seuls étaient jusqu'alors parvenus en Europe.

Les vers à soie issus de cette source se répandirent, avec le mûrier, en Grèce, et cinq cents ans après le Péloponèse changeait son ancien nom en celui de Morée. Ils passèrent ensuite en Sicile et en Italie, et enfin dans les divers États du midi de l'Europe. C'est sous Charles VIII, en 1494, que les mûriers et le ver à soie firent leur apparition en France. Fauja de Saint-Fard dit avoir encore vu, en 1802, le premier mûrier planté en France, près de Montélimart.

On donne le nom de Magnanière, Magnonière, Magnanderie, plus généralement de Magnanerie, aux bâtiments et aux chambres destinés à l'élève des vers à soie.

Il existe plusieurs variétés de vers. Les deux principales sont celles qu'on distingue par la couleur des cocons, blanche dans l'une et jaune dans l'autre. Au moment de la naissance, et jusqu'à la troisième mue, il n'y a aucune différence entre les vers ; après cette période, les pattes sont blanches pour la chenille qui donnera des cocons blancs, et jaunes pour l'autre.

Le ver dit de Chine ou de Nankin donne une soie du plus beau blanc ; elle est connue en Chine sous le nom de Sina, et offre une grande importance pour la fabrication des gazes, des blondes et du tulle, c'est-à-dire des étoffes qui doivent offrir une certaine roideur, tout en étant blanches.

La semence ou œufs pondue par le papillon femelle après l'accouplement, est conservée jusqu'au printemps sur des tissus de laine où elle a été déposée. Pour la faire éclore on ramollit la substance glutineuse qui la colle au tissu dans de l'eau tiède, et on la gratte avec une spatule ; puis on la met dans l'eau pour séparer les grains surnageants, qui sont sté-

riles; les autres sont lavés doucement, séchés, et placés en couches minces dans une étuve dont la température s'élève progressivement de 19° à 27° centigrades, depuis le dernier jour jusqu'au dixième. Les vers éclosent le onzième ou le douzième jour; on les recouvre de branches de mûrier chargées de feuilles; elles y grimpent et on les transporte sur des claies couvertes de papier blanc. Les chenilles offrent cinq âges d'une durée de 5, 7 et 10 jours, séparés par quatre mues ou changements de peau. A la fin du cinquième âge qui dure dix jours, elles sont prêtes à filer leur cocon.

100 grammes d'œufs produisent dans de bonnes conditions 150 à 200 kilogr. de cocons, en consommant 3500 à 5000 kilogr. de feuilles.

Durant la période de son existence sous forme de larve, le bombyce à soie est sujet à divers accidents ou maladies. La plus terrible est celle qui a sévi depuis quelques années et sévit encore dans les magnaneries du midi de la France et en Italie. Elle est connue sous le nom de *pébrine* et affecte un caractère épidémique et contagieux tellement marqué, qu'elle a menacé d'arrêter l'essor de la sériciculture. Cette affection paraît être en rapport d'origine avec une maladie du mûrier (1).

Lorsque les vers sont sur le point de filer, on leur fournit des cabanes formées de petits fagots secs de bruyère ou de genêt.

On est averti de leurs dispositions par divers signes, tels que cessation de nourriture, raccourcissement des anneaux, peau ridée au cou, etc. Ils ne tardent pas à grimper dans les abris et à commencer leur travail utile. La chenille étend d'abord sa bave de branche en branche, souvent à d'assez grandes distances. Ce n'est que lorsque les parois du cocon perdent leur transparence qu'elle opère par balancements ré-

(1) A. de Quatrefages, *Recherches sur les maladies des vers à soie. Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. L, p. 61 et 767.—Guérin-Méneville, *Aperçu sommaire de l'état actuel de l'épidémie des mûriers et des vers à soie. Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LIV, p. 1266.

guliers de la tête, en posant alternativement sa bave à droite et à gauche, et en variant de temps à autre sa position générale.

Elle forme de cette manière des paquets de 4 à 5 millimètres carrés, composés de 15 à 20 8 superposés. On s'explique ainsi pourquoi pendant le dévidage le cocon reste en place presque sans bouger pendant des périodes assez longues ; il ne subit des soubresauts brusques que lorsqu'on passe d'un paquet à un autre placé d'un côté opposé et relié par un pont.

Au bout de trois jours et demi à quatre jours, le cocon est achevé et le ver se change en chrysalide. Les cocons sont détachés (déramés). On choisit ceux qu'on destine à la reproduction, en ayant soin de conserver plus de femelles que de mâles. Les sexes se reconnaissent à la forme, au poids et au tissu plus ou moins serré.

Les cocons femelles sont moins pointus aux extrémités, un peu plus lourds et moins serrés au milieu; quatorze parties de cocons donnant environ une partie de graine, il est facile de déterminer la part à faire.

Les cocons de semence sont abandonnés à eux-mêmes dans un endroit dont la température est de 19 à 20°. Les papillons naissent du dix-huitième au vingtième jour et s'accouplent bientôt après. Ils sortent de la coque en détruisant les fils du côté de la pointe où était la tête qu'ils appuient très-fortement et en tournant de manière à faire céder les fils abreuvés de l'humidité dont le corps est couvert.

On est parvenu assez récemment à dévider les cocons percés, et par conséquent à les utiliser comme fibre textile normale (1).

Les cocons que l'on veut filer sont tués par une immersion dans l'eau bouillante, ou mieux par l'exposition dans un four à température suffisamment élevée.

Le cocon se compose de trois parties : 1° la bourre, bourrette ou araignée ; 2° la véritable soie ; 3° enfin la portion la

(1) Mme de Corneillan, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LVI, p. 878.

plus interne composée d'une soie si fine et si gommeuse, qu'il est impossible de la dévider entièrement (Telette).

Le brin diminue de diamètre à mesure qu'il s'approche du centre du cocon. Cet effet est dû, d'après M. Duseigneur (1), à ce que, les réservoirs se vidant, les muscles ne suffisent plus qu'à faire couler la matière soyeuse à demi-goulot.

Le fil d'un cocon a environ 350 mètres de longueur, suivant les mesures patientes de Malpighi et Lionnet. Il est excessivement ténu ; son diamètre, du reste variable, peut aller au minimum jusqu'à 18 millièmes de millimètre.

Vu au microscope, il présente l'apparence d'un tube plein, aplati, avec une rainure longitudinale médiane qui se reproduit sur les deux faces, ce qui donne à sa section transversale la forme d'un 8 très-peu étranglé. Cette cannelure correspond à la soudure des deux brins qui ont formé la bave au moment de l'excrétion de la matière fluide. Les fils de soie ne sont pas tordus comme le coton et n'ont pas des cloisons comme ceux du lin. La soudure des deux brins n'est pas toujours complète (*pl.* I, *fig.* 11).

Les soies gréges ou soies filées dérivent du dévidage des cocons. Les fils de soie grége sont formés par la réunion ou la soudure de plusieurs baves (3 à 15). 100 kilogrammes de cocons donnent environ 8 kilogrammes de soie filée.

Les cocons sont réunis en nombre variable, selon la grosseur du fil que l'on veut obtenir, dans des bassines qui renferment de l'eau chaude.

L'ouvrière, au moyen de petits balais, cherche les bouts de fil, et le fil unique est passé sur un tourniquet qui le dévide en écheveaux. Les diverses baves qui concourent à la formation d'un fil de grége sont unies par l'intermédiaire du grès ramolli par la chaleur. Il y a soudure réelle de ces différentes parties, et elle est plus ou moins parfaite selon les procédés de filature.

(1) Duseigneur, *loco citato*.

Une température suffisamment élevée de l'eau et la compression facilitent ce résultat, dont nous trouverons naturellement l'explication dans l'étude chimique de la composition de la soie.

Composition de la soie. — Conformément à ce que l'on peut prévoir par l'observation du contenu du réservoir, chaque brin est formé de deux parties distinctes par l'aspect, la composition et les propriétés. La couche externe (grès) se compose de plusieurs principes, les uns azotés et de nature albuminoïde, les autres de nature grasse ou résineuse, et d'une matière colorante qui manque dans certaines variétés. La partie centrale constitue la fibre textile proprement dite ou fibroïne.

Par l'emploi de dissolvants convenables, on parvient à isoler la fibroïne pure.

Depuis les analyses de Roard et celles plus récentes de Mulder (1), aucun savant ne s'est occupé de l'étude du grès de la soie. Cependant, ce sujet mériterait d'être repris au point de vue de nos connaissances actuelles sur les substances organiques et les principes albuminoïdes en particulier.

Roard a extrait de la soie, par un traitement à l'alcool : 1° une matière cireuse dont les caractères sont ceux de la cérine (acide cérotique $C^{27}H^{54}O^{2}$) de la cire d'abeilles. Elle est fusible entre 75 et 80°, et très-peu soluble dans l'alcool froid ; 2° un principe colorant (quand il s'agit de soie jaune) qui reste après évaporation de l'extrait alcoolique, sous forme d'une masse résinoïde rouge-brun, en mélange avec de la résine et des graisses. On peut séparer ces derniers corps par l'action successive de la potasse froide et chaude qui les dissout ; la matière colorante reste intacte (Mulder). Elle est

(1) Mulder, *Analyse chimique de la soie*, in *Annalen der Physik und Chemie*, de J.-G. Poggendorff, t. XXXVII, p. 594, t. LXIX, p. 266; et *Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XI, p. 164 ; 1836. — Roard, *Mémoire sur le décreusage de la soie*, in *Annales de chimie*, T. LXV, p. 44 ; 1807.

rouge, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et volatiles. Les alcalis caustiques foncent sa teinte. Le chlore et l'acide sulfureux la décolorent ou au moins la font passer au jaune très-clair presque incolore.

La fibre épuisée par l'alcool chaud abandonne encore à l'éther une certaine quantité de graisse. Après ce traitement la soie jaune est tout à fait semblable à la blanche. Les deux variétés cèdent à l'eau bouillante une matière azotée dont les caractères et la composition se rapprochent beaucoup de ceux de la gélatine, et que Roard désigne sous le nom de *gomme*.

Ainsi elle précipite par le tannin et fournit du sucre par l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu. Pour obtenir sa gélatine, Mulder a fait bouillir la soie près de huit heures dans l'eau ; on ne peut donc savoir, d'après ses expériences, si elle existe toute formée dans la fibre, ou si elle dérive d'un principe analogue à l'osséine qui passerait de l'état insoluble à l'état soluble par la cuisson avec l'eau. Cependant la facilité avec laquelle les baves de divers cocons se soudent les unes aux autres pendant le travail du filage de la soie, plaide en faveur de la présence dans la fibre d'une matière soluble ou tout au moins susceptible de se ramollir dans l'eau. Quant à la complète identité de la gélatine soyeuse avec celle des os, elle est suffisamment démontrée, car ses solutions concentrées se prennent en gelée par le refroidissement.

La soie qui a subi tous ces traitements à l'alcool, l'éther et l'eau, n'est pas encore un principe immédiat. On peut la scinder, par l'acide acétique concentré et bouillant, en deux composés azotés, dont l'un soluble se comporte comme les dissolutions acétiques d'albumine ; ainsi elle précipite par le cyanure jaune. Sa composition centésimale est celle de l'albumine. Mulder appelle ce corps albumine, tout en faisant ressortir des différences assez grandes entre lui et le composé protéique du blanc d'œuf.

En résumé, nous pouvons conclure des recherches des

deux savants cités plus haut, que la soie renferme, outre la fibroïne qui résiste aux dissolvants employés :

1° De l'acide cérotique ; 2° un principe colorant rouge qui manque dans la soie blanche ; 3° des matières grasses ; 4° des matières résineuses ; 5° une matière azotée soluble dans l'eau bouillante, la *gélatine ;* 6° une matière azotée insoluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'acide acétique concentré et chaud (l'albumine de Mulder).

Voici du reste les rapports de ces diverses parties constitutives :

Analyse de la soie par M. Mulder (1).

	Soie jaune de Naples.	Soie blanche du Levant.
Fibroïne	53,37	54,04
Gélatine	20,66	19,08
Albumine (?)	24,43	25,47
Cire	1,39	1,11
Matière colorante	0,05	»
Matières grasses et résineuses	0,10	0,30
	100,00	100,00

Fibroïne. — La fibroïne a la même apparence que la soie ; elle est plus tendre, plus souple et moins résistante. Chauffée sur une lame de platine, elle se boursoufle, brûle avec une flamme bleu clair en répandant une odeur de corne brûlée, et en laissant beaucoup de charbon poreux. Elle est insoluble dans les dissolvants neutres et l'acide acétique.

La fibroïne ainsi que la soie se liquéfient comme le coton en présence d'une solution ammoniacale d'oxyde de cuivre, *réactif de Schweitzer* (2), et elle résiste comme lui à la solution de l'oxyde de cuivre dans le carbonate d'ammoniaque. Cette solution de soie n'est précipitée ni par les sels étrangers,

(1) Mulder, *loc. cit.*

(2) Schweitzer, *loc. cit.* (voir coton). — Schweitzer (E.), *Préparation de la solution ammoniacale d'oxyde de cuivre. Journ. für praktische Chemie*, t. LXXVI, p. 344; 1859.

ni par le sucre ou la gomme, comme celles de coton; les acides faibles la précipitent en flocons.

M. Schlossberger (1) a reconnu que l'oxyde de nickel ammoniacal se comporte de même vis-à-vis de la soie, et est sans action sur le coton. Ces deux réactifs établissent aussi une différence entre la fibroïne et la substance organique des éponges que l'on considérait jusqu'à présent comme identiques. Cette dernière, en effet, n'est pas attaquée par les dissolutions ammoniacales d'oxydes de cuivre ou de nickel.

Le chlorure de zinc basique à 60° B. peut dissoudre à froid ou plus rapidement à chaud, des quantités considérables de soie. La liqueur devient visqueuse, et peut filer comme un sirop épais; soumise à la dialyse après avoir été étendue d'eau acidulée à l'acide chlorhydrique, elle se prend en une gelée opaline semblable à l'empois d'amidon, lorsque la plus grande partie du sel a passé à travers le papier. Une solution plus étendue donne à la dialyse un liquide limpide, qui, par l'évaporation, fournit un vernis couleur d'or et cassant. Ce produit desséché supporte une température voisine du rouge sombre, avant de se décomposer entièrement, et auparavant il prend une belle teinte rouge-groseille fugace (2).

Avec l'acide sulfurique concentré et froid, la soie donne un liquide visqueux, brun clair, devenant rouge, puis brun à chaud. Une addition d'eau ne la précipite pas de sa solution sulfurique, mais la liqueur ainsi étendue précipite par une solution de tannin. Les acides chlorhydrique et azotique dissolvent également la soie, les alcalis la reprécipitent de ces solutions. L'acide azotique chaud la convertit facilement en acide oxalique.

(1) Schlossberger (J.), *Nouveau dissolvant de la soie. Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVIII, p. 62; 1858. — Péligot, *Nouveau réactif de la cellulose. Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XLVII, p. 1034; 1858. —

(2) Persoz (J. fils), *De l'action du chlorure de zinc sur la soie. Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LV, p. 810; 1862.

Une dissolution étendue de potasse ou de soude caustique ne dissout pas la soie; néanmoins l'action des alcalis, même en petite quantité, est en pratique très-préjudiciable, car ils l'énervent, lui ôtent son brillant, et la rendent pâteuse.

Les alcalis caustiques concentrés dissolvent la fibroïne; l'eau ou l'acide sulfurique étendu la reprécipitent, mais préalablement altérée. Chauffée avec de l'hydrate de potasse, la fibroïne se change en acide oxalique. Les carbonates alcalins et l'ammoniaque ne la dissolvent pas.

La composition centésimale de la fibroïne est, à très-peu de chose près, celle de la gélatine.

M. Vogel jeune (1) lui assigne la formule $C^{48}H^{76}Az^{16}O^{17}$ qui manque de contrôle. Après dissolution dans l'acide nitrique et précipitation par l'ammoniaque, sa composition aurait changé et serait représentée par la formule :

$$C^{48}H^{76}Az^{12}O^{9} = C^{48}H^{76}Az^{16}O^{17} - 4(AzO^{2}).$$

Elle ne contient pas de soufre dans sa molécule, pas plus que les deux composés azotés qui l'accompagnent dans la soie.

La fibroïne laisse à l'incinération une quantité assez notable de cendres, environ 0,3 p. 100; cette cendre est composée de sulfates, chlorures, phosphates alcalins, de chaux, de magnésie; oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse.

MOYENS DE DISTINGUER LA SOIE D'AVEC LA LAINE ET LES FIBRES ANIMALES DES FIBRES VÉGÉTALES.

Il est facile de distinguer les filaments de la soie de ceux de la laine, en utilisant les divers dissolvants que nous avons reconnus propres à agir sur le produit du ver à soie, et qui laissent intacte la sécrétion du mouton. Tels sont les réactifs de Schweitzer ou de Péligot (oxyde de cuivre ammoniacal),

(1) Vogel jeune, *Sur la nature chimique de la soie.* Buchner's *Neues Repertorium*, t. VIII, p. 1.

celui de Schlossberger (oxyde de nickel ammoniacal), celui de M. Persoz fils (chlorure de zinc basique); l'acide azotique pur et quadrihydraté qui dissout en quelques minutes la fibre soyeuse et jaunit seulement la laine.

La laine noircit, on le sait, dans une solution d'hydrate d'oxyde de plomb dans la potasse ou la soude. Cet effet dérive de la présence d'une notable proportion de soufre renfermée dans sa molécule; la soie qui n'est pas sulfurée reste blanche dans le même réactif. Cette observation se traduit facilement en un moyen d'essai, et peut permettre de déterminer la soie à côté de la laine. Ajoutons en outre, que l'examen microscopique, quand il est possible, donne immédiatement une solution. Les fibres animales (laine et soie), se dissolvent dans les alcalis caustiques à chaud, les fibres végétales ne sont pas altérées dans ces conditions. Les premières répandent en brûlant une odeur spéciale de corne calcinée, se boursouflent et laissent un résidu de charbon poreux; elles jaunissent par l'acide nitrique, prennent une coloration rouge avec l'azotate de mercure (à chaud) et résistent au vaporisage avec un acide minéral (ou chlorhydrique), tandis que le coton, le chanvre et le lin brûlent sans développer d'odeur marquée et sans se boursoufler et sont fortement attaqués par le vaporisage ou la dessiccation après avoir été mouillés avec de l'acide chlorhydrique.

PRÉPARATIONS PRÉLIMINAIRES QUE SUBIT LA SOIE FILÉE. — DÉCREUSAGE. — BLANCHIMENT DE LA SOIE (1).

Lorsqu'on tisse la soie écrue, il en résulte une étoffe dure et peu brillante. Cette raideur est, il est vrai, recherchée pour certaines étoffes, telles que les gazes, etc.; mais si l'on veut avoir un tissu souple et tendre, il faut enlever à la fibre son enveloppe de grès. Cette opération est encore nécessaire pour les soies destinées à la teinture, car les matières colo-

(1) En collaboration avec M. P. Richard, chimiste manufacturier.

rantes ne se fixent pas bien sur les soies gréges, et l'immersion dans l'eau bouillante et même dans l'eau tiède ferait tomber une grande partie de la couleur restée à la surface.

Les soies dépouillées ou décreusées se présentent sous forme de fils blancs, brillants, très-tenaces et jouissant au plus haut degré de la faculté de s'unir aux matières colorantes. La plupart de celles-ci n'ont même pas besoin du secours des mordants pour s'y combiner solidement. Les couleurs sont plus brillantes sur la soie que sur la laine, mais avec moins de rendement. En général, la fibroïne a moins d'affinités pour les matières colorantes organiques que la laine, et moins que le coton pour les couleurs minérales.

D'après les expériences de MM. Thenard et Roard (1), la soie s'empare de l'alun dissous, mais sans le décomposer, des lavages à l'eau suffisamment prolongés enlèvent de nouveau tout le sel fixé. Plongée dans un bain de sulfate de peroxyde de fer, elle se colore en jaune rougeâtre en fixant un soussel ; elle s'unit aussi à l'acétate d'alumine.

Moulinage. — La soie dévidée en écheveaux, comme nous l'avons vu plus haut, est soumise au moulinage. Cette opération purement mécanique nettoie les soies de filature, sépare les bouchons et les impuretés, et double les fils en leur faisant subir des torsions plus ou moins fortes ; elle se répète plusieurs fois suivant les usages auxquels est destinée la soie. Les déchets de filature et de moulinage, l'enveloppe extérieure du cocon et les filaments provenant des cocons percés, constituent le frison ou la bourre de soie, matière autrefois rejetée comme impropre à la filature, et qui à présent est appliquée avec succès à la fabrication des fantaisies ou chappes, et forme à elle seule la trame des foulards et autres tissus de même nature.

Grillage. — Pour les soies en écheveaux, au moulinage succède immédiatement le *décreusage* ou élimination du

(1) Thenard et Roard, — *Mémoire sur les mordants employés en teinture. Annales de chimie*, t. LXXIV, p. 259.

grès ; quant aux tissus tels que florence, foulard, etc., on les grille ou on les flambe à peu près comme les tissus de coton pour détruire le duvet superficiel.

Les résultats pratiques du grillage sont plus favorables que ceux du flambage au gaz qui appauvrit le tissu en lui enlevant, non-seulement le duvet externe, mais encore celui qui garnit l'espace compris entre les fils et qui donne de l'épaisseur et du poids à l'étoffe.

Le grillage, quoique fort simple en principe, demande beaucoup d'habitude de la part de celui qui le dirige pour que l'étoffe ne soit pas brûlée ou grillée incomplétement. La tondeuse a l'inconvénient d'érailler facilement, et ne s'emploie absolument que pour les pièces à imprimer au rouleau.

Dans ce cas les pièces sont rasées immédiatement avant l'impression, et cette opération ne dispense pas du grillage qui a lieu avant le décreusage.

Décreusage. — Le décreusage enlève, au moyen d'un dissolvant convenable, la gélatine, la cire, les graisses, la matière colorante jaune (en grande partie) et une portion du principe azoté insoluble dans l'acide acétique (albumine de Mulder).

En effet, la perte éprouvée dans l'opération industrielle est en moyenne de 25 p. 100. (Elle peut aller jusqu'à 30, 35 et 38 p. 100.)

Or, d'après Mulder, la gélatine, la cire, les graisses et les matières colorantes forment ensemble les 0,22 de la soie ; il est donc évident qu'une partie de l'albumine, mais non la totalité, se sépare aussi.

Les détails entre guillemets sont empruntés à l'article de M. Troost (*Blanchiment de la soie*) qui les doit lui-même à MM. Guinon, Marnas et Bonnet, de Lyon (1).

« La première opération, appelée *dégommage*, consiste à faire bouillir pendant dix minutes la soie grége dans de l'eau

(1) Barreswill et Girard, *Dictionnaire de chimie industrielle*, t. I, p. 377.

de savon à 30 p. 100 du poids de la soie. Les écheveaux sont enfilés sur des perches disposées horizontalement au-dessus de la chaudière, et plongent en partie dans le liquide. En tournant le lissoir, on change la partie immergée. La matière gommeuse et le colorant jaune entrent en dissolution; la soie devient souple, douce et d'un blanc mat, légèrement opalin. On donne encore une seconde ébullition dans un bain à 15 p. 100 de savon pour achever l'effet de la première, puis on tord à la cheville, on dresse et on procède à la cuite.

« Pour la *cuite* les écheveaux sont placés dans des sacs en canevas grossiers et immergés ainsi dans un bain de savon bouillant à 15 p. 100 du poids de la soie. L'ébullition dure une heure.

« Pour les soies tendres (Cévennes, Piémont, Bengale, etc.), il y aurait inconvénient à prolonger l'action du savon bouillant.

« Les soies de France et d'Italie sont celles qui perdent le moins, les Brousse, Perse, viennent ensuite; les Bengale et Chine sont celles qui perdent le plus.

« La soie cuite est seule employée pour les étoffes riches, d'un grand éclat et d'une solidité extrême. La chaîne et la trame sont alors de soie cuite. Pour les soies destinées à la fabrication des blondes et des gazes, le décreusage doit être moins complet, afin de laisser aux brins leur roideur naturelle.

« Il faut prendre pour cette fabrication les soies gréges les plus blanches, de Chine, par exemple; les tremper dans l'eau pure ou faiblement savonneuse, puis les tordre et les soumettre au soufrage; après deux séries d'opérations semblables, les soies sont convenablement préparées. »

Le dégommage et la cuite peuvent encore être conduits de la manière suivante. Les soies en flottes sont immédiatement placées dans des filets et plongées dans une chaudière à double fond chauffée à la vapeur. Cette chaudière

est remplie aux deux tiers d'un bain de savon à 25 p. 100 du poids de la soie (cette proportion varie du reste suivant la qualité des eaux). On donne une heure environ d'ébullition, après laquelle la soie dégommée est bien égouttée et mise dans la chaudière de cuite, montée de la même manière, où elle reste une demi-heure pour se nettoyer parfaitement. De là, elle est rincée à l'eau courante et passée dans un bain légèrement acidifié à l'acide sulfurique, tordue et séchée ; à cet état elle porte le nom de soie cuite.

Le premier savon se charge de presque tout le grès et se salit beaucoup. Aussi ne peut-on guère travailler plus d'un jour sur le même bain. Dans les ateliers le bain de cuite du jour sert de bain de dégommage le lendemain. On économise ainsi une notable partie du savon. Il est essentiel que celui-ci soit parfaitement neutre, ou du moins ne renferme pas d'alcali en excès ; aussi les savons d'oléine sont-ils impropres à ce genre de travail et n'emploie-t-on que les savons blancs de Marseille, première qualité. Des essais faits pour remplacer une partie du savon par du carbonate d'ammoniaque, ou de l'urine putréfiée n'ont jamais abouti qu'à causer de grandes pertes à ceux qui avaient cherché à réaliser ces économies mal entendues. Le savon est le seul corps alcalin dont la soie puisse supporter l'action sans danger.

Le principe est le même, si au lieu de flottes ce sont des tissus que l'on se propose de décreuser. Seulement les appareils se modifient en raison de la forme de la matière sur laquelle on opère. Les systèmes sont nombreux, du reste, et peuvent tous donner de bons résultats s'ils sont appliqués avec intelligence. Le plus usité consiste à mettre un certain nombre de coupes dans la chaudière, qui n'est même souvent qu'une simple *barque* en bois chauffée par un serpentin, et à les manœuvrer à l'aide d'un tourniquet. Quand on est arrivé au bout de la pièce, on les fait revenir en sens inverse, et ainsi de suite. Dans un autre pro-

cédé, souvent employé aussi, on pend les pièces toutes pliées dans le bain, et on les laisse se dégommer et se cuire sans les remuer. Il a l'inconvénient de laisser les lisières des pièces en place; elles sont alors sujettes à se cuire trop fortement jusqu'à être énervées, tandis que l'intérieur peut n'avoir presque pas reçu l'action du savon bouillant.

— M. Sandin fait passer les pièces d'un rouleau à l'autre au sein du bain de savon bouillant. Un tambour élargisseur en cuivre les maintient toujours au large. Quand tout le tissu a passé du premier rouleau sur le second, on tourne le tambour de manière à diriger l'élargissement en sens contraire et on fait revenir le tissu sur le rouleau vide. Le va-et-vient dure jusqu'à terminaison de la cuite. On évite ainsi les cassures, et ce procédé est certainement le plus recommandable pour des tissus forts destinés à la teinture unie. Quoi qu'il en soit, il est important de ne pas chauffer les appareils de cuite à la vapeur nue. En frappant directement contre le tissu, elle lui enlève la faculté de se teindre avec différentes matières colorantes, et en particulier de se combiner aux mordants pour garancine; beaucoup d'accidents de fabrication se produisent, faute d'observer cette précaution. Il faut faire circuler constamment le tissu qui a une tendance à surnager et à échapper à l'action du savon; d'un autre côté un pli trop serré contre le fond de la chaudière ou le serpentin donnerait lieu à d'autres accidents également fâcheux.

Une cuite trop longtemps prolongée fatigue la soie, et si elle est incomplète, la teinture prend mal et la soie manque de brillant. On demande souvent, pour certains articles fond blanc en foulard, un azurage solide et résistant aux opérations subséquentes. Pour cela on mélange au savon de cuite une certaine quantité d'indigo pulvérisé produisant une sorte de teinture mécanique très-solide. L'indigo se place dans un nouet que l'on plonge dans le bain.

Soufrage. — Quand la soie est destinée à être tissée en

blanc ou que le tissu se teint pour blanc à un échantillon donné, il devient nécessaire de soumettre cette soie ou ce tissu à l'action de l'acide sulfureux. Dans un local en maçonnerie, voûté et pouvant se fermer hermétiquement par une porte boulonnée, on expose la soie dégommée par un premier savon aux vapeurs du soufre enflammé. Il est indispensable de bien empêcher l'accès de l'air, car la soie pourrait être brûlée par l'acide sulfurique qui prendrait naissance. Après vingt-quatre heures d'exposition, on retire les flottes ou les pièces et on achève la cuite par un second savon. Cette opération peut se répéter une deuxième fois, si le blanc n'est pas assez dépouillé. Après cela on passe à la teinture en blanc au moyen du carmin d'indigo et de la cochenille ammoniacale, en ajoutant un peu d'acide sulfurique pour favoriser la fixation régulière du bleu. On achève en rinçant sur un deuxième bain d'eau claire aussi légèrement acidifié. On essore et on sèche. Comme la cuite fait perdre aux soies une partie de leur poids, certains fabricants cherchent à leur restituer ce qu'elles ont abandonné.

Les moyens sont nombreux, mais un seul est applicable aux soies blanches et de couleur claire. Il consiste à tremper les flottes dans une dissolution de sucre au degré de saturation nécessaire ; cette préparation augmente le poids des soies sans nuire à leur qualité. Les fabricants de soieries exigent souvent de leurs teinturiers une charge de tant pour 100 afin de produire des étoffes plus lourdes sans accroître leur prix de revient. Cette charge s'exécute sur une très-grande échelle, nous y reviendrons à propos de la teinture en noir.

Les procédés que nous venons de décrire ne sont pas les seuls employés. Il existe d'autres modes de préparer la soie, mais qui ne servent que dans des cas particuliers.

Tels sont :

1° *Le décreusage à la soude caustique ou demi-cuite.* — Il donne peu de brillant et attaque souvent fortement la soie,

on ne s'en sert que pour la teinture en noir. La soie est bouillie une demi-heure dans un bain qui contient 12 p. de soude pour 100 p. de soie. Celle-ci perd 12 p. 100 de son poids seulement, mais elle devient terne et cassante.

2° *Le blanchiment à l'acide.* — Le bain est une solution acide marquant 15 à 18° B. à 30 ou 35° centigrades et renferme, sur une partie d'acide nitrique, quatre parties d'acide chlorhydrique. On plonge la soie dans cette espèce d'eau régale après lui avoir donné un bain tiède d'eau de savon à 10 p. 100 (du poids de la soie).

Sa teinte passe au vert, puis au gris du calicot écru. Il faut à ce moment l'enlever et la laver à grande eau dans des barques. Si l'action était prolongée trop longtemps ou si la température dépassait 35°, l'acide nitrique formerait avec la matière azotée un acide jaune indestructible.

La teinte grise de la fibre traitée par l'eau régale disparaît par un soufrage de douze heures et passe au blanc éclatant. Après le soufrage on passe en eau de savon à 10 p. 100 de savon du poids de la soie.

Ces deux opérations sont répétées plusieurs fois. Ainsi préparée, la soie est rude, cassante et ne supporte pas le pli, elle doit encore subir l'opération de l'*assouplissage*. A cet effet on la passe plusieurs fois dans un bain d'eau bouillante qui assouplit la fibre, la rend molle, spongieuse et élastique; on favorise quelquefois cet effet physique en ajoutant de la crème de tartre à l'eau; le produit de ces traitements est appelé *souple*. Dans les étoffes légères la trame est en soie souple, et la chaîne en soie cuite. On s'en sert encore pour les soieries à bon marché et pour l'exportation. La perte subie par la fibre textile n'est que de 18 p. 100, et c'est là le plus grand avantage du procédé. Quant à sa théorie, elle est facile à établir : la matière colorante est détruite et modifiée par l'action oxydante de l'eau régale et l'influence subséquente de l'acide sulfureux, en même temps une partie seulement de la substance gommeuse (gélatine) est éliminée;

l'assouplissage rend à la fibre les qualités physiques qu'elle perd dans le bain acide, en modifiant son état moléculaire.

La *soie souple* est blanche, opaque, un peu rude au toucher, spongieuse et élastique; elle se disloque et se défile par une trop forte traction. On peut encore préparer la soie souple par une immersion de une à deux heures dans un bain de savon à 30° centigrades, monté avec 10 pour 100 du poids de la soie en savon. On tord, on lave et on soufre durant quarante-huit heures, puis on procède à l'assouplissage dans un bain bouillant à la crème de tartre (3 kilog. sel pour 800 litres eau), durant une heure et demie; on lave à l'eau tiède; et s'il est nécessaire, on répète ces opérations. Cette méthode ne convient qu'aux soies naturellement blanches; les soies jaunes réclament le bain d'eau régale.

Baumé a indiqué un procédé de préparation qui laisse à la fibre toute son albumine et ne dissout que la gélatine et la matière colorante. Après un trempage prolongé en eau froide, destiné à dissoudre une partie de la gomme (gélatine), on la laisse séjourner vingt-quatre à trente-six heures dans de l'alcool contenant de l'acide chlorhydrique pur (96 kilog. alcool d'une densité égale à 0,840 pour 400 grammes acide chlorhydrique pur), on lave et on sèche. L'effet du bain alcoolique est plus prompt si on opère à chaud dans un autoclave. Cette manière d'agir est trop dispendieuse, mais elle donne de bons résultats, la soie obtenue ressemblant entièrement à celle de la Chine. On sait que les Chinois sont réputés pour leur habileté à traiter et à assouplir la soie. Giobert décolore la soie sans rien lui enlever, ce qui n'est pas un avantage, par des immersions successives en eau tiède, eau chlorée et eau sulfureuse.

De la nature des eaux employées dans le décreusage et le blanchiment. — Toutes les expériences prouvent que la pureté parfaite représente pour l'eau la meilleure condition dans la cuite et la teinture de la soie. Les eaux du département de l'Ardèche, qui traversent un sol granitique, sont

réputées pour donner du maniement et de l'éclat à la soie.

Le savon de chaux qui se forme dans des eaux calcaires, pendant la cuite, encrasse la fibre et lui enlève ce craquant que l'on recherche. Beaucoup de fabricants qui n'ont que des eaux calcaires à leur disposition les corrigent en ajoutant du carbonate de soude au bain de cuite. Ce procédé est mauvais, car une partie seulement du carbonate sert à précipiter la chaux, le reste attaque la soie et en diminue la ténacité et l'éclat. L'agent le plus favorable, au contraire, à ce brillant de la fibre, c'est un savon acide ; tous les acides donnent aux soies cuites le craquant que l'on demande à cette fibre ; mais on doit supposer que c'est l'acide gras mis en liberté qui seul produit cet effet, car il ne se remarque que sur des soies préalablement passées au savon. Bien plus, quand on opère avec des eaux pures, la cuite suffit seule pour donner le craquant, tandis qu'il faut un bain acide pour le produire quand on se sert d'eaux calcaires ou corrigées au carbonate de soude.

Il conviendrait donc peut-être mieux d'employer, pour précipiter la chaux, un agent acide tel que l'acide oxalique, en se servant de deux réservoirs dont l'un alimenterait les bains, tandis que l'autre se clarifierait. L'économie réalisée sur la dose du savon couvrirait en partie les frais, compensés du reste par la beauté de la marchandise.

On observe quelquefois des accidents particuliers dans le décreusage de la soie, qui dérivent, d'après les observations de M. Guinon et de M. Sobrero (1), de la présence de proportions notables de chaux, de magnésie, d'alumine et d'oxyde de fer dans la fibre filée et moulinée.

Tantôt ce sont des taches et des points qui se montrent sur les étoffes après le cylindrage ; d'autres fois le bain de

(1) Guinon, de Lyon, *Technologiste*, avril 1856. — Sobrero, *Mémoire présenté à l'Académie des sciences*, de Turin, 12 février 1860, et *Répertoire de chimie appliquée*, t. II, p. 97 ; — *De l'influence des bases inorganiques dans le décreusage des soies*.

cuite devient maigre en donnant un précipité abondant de savons à bases alcalino-terreuses ou terreuses ; et la soie, au lieu de réussir brillante, montre un aspect terne, et, soumise à la teinture, elle prend mal la couleur (Sobrero). L'augmentation dans la dose des oxydes alcalino-terreux et terreux contenus normalement dans la soie peut dériver parfois de la race du ver, de sa nourriture et de son état de santé ; mais dans la majorité des cas elle est due à l'emploi d'eaux calcaires pendant le dévidage des cocons. Il importe donc aussi de veiller à la nature de l'eau qui sert dans la filature et la transformation de la soie du cocon en soie grége.

Quoi qu'il en soit, on peut obvier à cet inconvénient, une fois qu'il est signalé, par un traitement à l'acide chlorhydrique faible précédant le dégommage et la cuite.

LIVRE DEUXIÈME

PRINCIPES GÉNÉRAUX DE LA FIXATION DES COULEURS. CLASSIFICATION DES MATIÈRES TINCTORIALES (1).

Les produits dont se sert l'industrie pour colorer les fibres textiles et les tissus sont de nature très-diverse, et peuvent être classés de plusieurs manières suivant le point de vue où l'on se place.

Les uns ne jouent qu'un rôle secondaire et ne restent pas dans la composition de la couleur une fois qu'elle est définitivement fixée ; tels sont les épaississants, les acides qui servent de rongeants ou de réserves ou de dissolvants, les oxydants, les réducteurs, les substances saturantes, les matières hygroscopiques, et bien d'autres encore dont l'utilité consacrée par la pratique ne peut être théoriquement expliquée. L'étude de ces produits ne rentre pas dans le cadre de cet ouvrage, et si nous avons parlé des épaississants, nous y avons été conduit par leur grande importance dans la fabrication, la généralité de leur emploi et les analogies chimiques qu'ils offrent avec les fibres.

Les autres concourent en tout ou en partie à la constitu-

(1) Bibliographie générale. Persoz, *Traité de l'impression des tissus*, t. II, p. 126 et suiv. — Bolley, *Recherches critiques et expérimentales sur la théorie de la teinture*. — *Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XXX, p. 25.

tion de la couleur qui reste sur la fibre. Ainsi l'indigotine se fixe intégralement ; tandis que l'acétate d'aluminium, le chromate de potassium, n'interviennent dans la production de la laque rouge de garance et du jaune de chrome (chromate de plomb) que par l'alumine ou l'acide chromique qu'ils renferment. Toutes les substances de cette classe trouveront place dans notre travail, nous les réunissons sous le nom de *matières tinctoriales*.

Dans le rouge de garance l'alumine est aussi nécessaire au développement de la nuance que l'alizarine qui est naturellement d'un jaune rougeâtre pâle.

Si cependant, on envisage que l'oxyde d'aluminium donne généralement des composés incolores, tandis que l'alizarine colorée elle-même transmet cette propriété à toutes les combinaisons qu'elle est susceptible de former, on doit admettre que le rôle dominant revient à cette dernière. Aussi convient-il d'établir une distinction entre les matières tinctoriales, en appelant plus particulièrement *matières colorantes* celles qui, comme l'alizarine, ont la plus large part dans la teinture du tissu.

Parmi les produits de ce groupe nous en trouvons qui sont par eux-mêmes des couleurs achevées et qui communiquent directement leur teinte propre à la fibre ; l'indigotine, l'acide carthamique, la bixine ; les oxydes de fer, de chrome, le bleu d'outremer, le noir de fumée, etc., sont de ce nombre ; tandis qu'un grand nombre d'autres, colorés ou incolores, exigent la combinaison préalable avec un second corps appelé *mordant*.

Ainsi dans la teinture en garance l'alumine est le *mordant*, l'alizarine la *matière colorante;* dans la production du jaune de chrome, l'acide chromique est la matière colorante, l'oxyde de plomb est le mordant. En employant cette règle en toute rigueur, il est encore permis de dire que la nuance cachou résulte de l'union de la catéchine (matière colorante colorable) avec l'oxygène (mordant),

mais l'usage n'a pas consacré cette extension du mot mordant qui ne s'applique qu'à des substances fixes et solides. Pour les matières colorantes comme pour les mordants, il ne faut pas confondre la substance commerciale avec le produit immédiat fixé sur tissu ; ainsi la garance est une matière colorante commerciale, l'acétate d'alumine est un mordant commercial, mais la matière colorante utile, *immédiate* est l'alizarine, le mordant utile, *immédiat*, est l'alumine.

Le rôle du mordant est complexe et multiple, suivant les cas ; tantôt il rend la matière colorante insoluble et sert à la fixer sur le tissu, pour lequel elle n'a par elle-même qu'une médiocre affinité ; tantôt il modifie en outre sa nuance ; souvent aussi il lui communique un degré de solidité qu'elle n'aurait pas sans lui (mordant gras dans le rouge et le violet d'Andrinople).

Nous insisterons plus tard avec détails sur les fonctions du mordant ; ce que nous venons de dire suffit pour justifier la division des matières colorantes en deux groupes, qui sont :

1° Les matières colorantes qui se fixent avec leur nuance propre et à l'état de liberté ;

2° Celles qui se fixent avec le concours d'un intermédiaire et en se combinant avec lui.

Ajoutons de suite que cette classification paraît n'avoir rien d'absolu, si l'on ne spécifie pas en même temps la nature de la fibre textile. Le rouge d'aniline, par exemple, teint sans mordant la laine et la soie, et n'a aucune affinité pour le coton, le chanvre et le lin, mais cette difficulté est facile à écarter. En effet, comme nous le verrons tout à l'heure, les fibres animales se combinent chimiquement à la fuchsine et aux substances analogues, et jouent par *elles-mêmes* le rôle de mordants. Cette considération nous permet donc de conserver notre première division dans toute sa rigueur.

Un tissu n'est réellement teint qu'autant que la couleur résiste au frottement et à l'action de l'eau. Celle-ci doit donc être physiquement ou mécaniquement adhérente aux diverses parties de la fibre, ou chimiquement combinée avec elle.

Il est impossible de réduire à un principe unique la théorie de la fixation des couleurs. Elle varie avec la nature de la couleur et celle de la substance filamenteuse.

Dans aucun cas, une couleur insoluble ne peut être simplement déposée sur la fibre. Le moindre frottement suffirait pour la détacher et la faire tomber. En appliquant le produit en poudre délayée dans une solution de gomme ou de gélatine, ou de tout autre corps visqueux, l'épaississant, en se desséchant, forme à la surface des filaments un vernis qui empêchera la chute immédiate de la couleur, mais alors le lavage à l'eau enlève tout. Il n'en sera plus de même si, par un moyen quelconque, on parvient à rendre insoluble la substance agglutinative; elle agit alors comme le vernis formé par l'oxydation de l'huile de lin cuite dans la peinture. Pour les toiles peintes, le procédé de ce genre qui, jusqu'à présent, a fourni les meilleurs résultats, est fondé sur la propriété que possède l'albumine de se coaguler à 100°.

Veut-on fixer une couleur ou toute autre substance insoluble, autrement que par simple application, il est indispensable de la dissoudre préalablement, afin que sous cette forme elle puisse pénétrer dans tous les pores perméables de la fibre et se répandre uniformément à sa surface. A ce moment, deux cas peuvent se réaliser : 1° le corps insoluble est faiblement retenu par le dissolvant, et si l'attraction moléculaire exercée sur lui par la fibre est plus forte que celle du dissolvant, il y a précipitation sans l'aide d'un agent étranger: M. Walter-Crum désigne ce phénomène par le nom d'attraction par porosité ou attraction de surface. C'est ce qui arrive avec une solution alcaline d'indigo réduit ; en y plongeant du coton,

il s'exerce une force de décomposition et de précipitation par laquelle l'indigo blanc est attiré successivement de sa solution, de sorte que, si l'immersion dure un quart d'heure, la fibre se charge de dix fois plus d'indigo que si elle était retirée au bout d'une minute. Aussi peut-on épuiser une cuve d'indigo en y laissant encore une grande partie de l'eau qui avait servi à la monter.

M. Persoz cite un fait analogue : une solution d'alun basique cède au coton, qu'on y maintient immergé, l'excès d'alumine qu'elle renferme.

2° Dans le cas contraire, si l'affinité du dissolvant l'emporte sur celle de la fibre, il faut par un moyen ou par un autre déplacer le composé insoluble en présence de la fibre.

Quoi qu'il en soit, le résultat est le même, la substance est énergiquement retenue et ne peut se détacher par le frottement et les actions mécaniques.

Quelle est la cause de cette résistance ? Les opinions sont partagées à cet égard.

Pour les uns, la fixation de la couleur insoluble est purement mécanique ; les molécules solides qui ont pénétré en solution et par endosmose dans les pores et les cavités de la fibre ont perdu, en se précipitant, leur mobilité et la possibilité de sortir par la route qu'elles ont suivie ; elles sont en un mot emprisonnées.

Cette opinion émise d'abord par Hellot (1), soutenue par Le Pileur d'Apligny (2), Macquer (3), mais sous une forme incomplète et peu admissible de nos jours, a été reprise et plaidée avec beaucoup de talent et d'autorité par M. Walter-Crum (4).

Pour les autres, M. Chevreul (5), entre autres, il y a com-

(1) Persoz, *Traité de l'impression des tissus*, t. II, p. 128.

(2) *Ibid*, t. II, p. 130.

(3) *Ibid.*, t. II, p. 132.

(4) Walter-Crum, *Soc. phil. de Glasgow*, 1842-1843, et *Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XXXIV, p. 385 et suiv.

(5) Chevreul, *Considérations sur la théorie de la teinture*, in *Comptes*

binaison chimique entre la substance filamenteuse et la couleur.

En aucun cas, il ne nous semble possible d'assimiler la teinture du coton par l'indigo, les oxydes de fer, de chrome, etc., à un phénomène chimique de l'ordre de ceux qui produisent l'union de l'oxygène et de l'hydrogène, du soufre et du fer; union qui se fait en *proportions atomiques*, et après laquelle les parties constitutives ont perdu la *totalité* ou une portion au moins de leurs *qualités distinctives*.

Sans doute, il existe pour la fibre un état de saturation, passé lequel elle n'est plus susceptible de retenir une plus forte proportion de couleur, mais il n'est nullement démontré, il est même très-peu probable que les quantités respectives de matière filamenteuse et de couleur sont dans un rapport atomique; d'un autre côté, ni la fibre ni la couleur n'ont perdu après la fixation *une seule* de leurs qualités distinctives.

On peut enlever la couleur par tous les dissolvants qui agiraient de même si elle était seule, la fibre se retrouve parfaitement intacte.

Il ne peut donc être question, même pour les partisans de la théorie chimique, que d'une attraction moléculaire tout au plus comparable à celle qu'exercent le charbon et beaucoup d'autres corps poreux. Et si l'on vient à objecter que le fait de la précipitation sur tissu de l'indigo dissous dans une cuve ou de l'alumine de l'alun basique, est une preuve évidente d'une affinité chimique capable d'en vaincre une autre, on peut répondre que la seule force de diffusion est susceptible de déterminer la dissociation d'éléments ou de corps assez fortement combinés, comme l'acide sulfurique et le sulfate de potasse, dans le bisulfate.

Après un examen attentif et approfondi de la question, nous sommes très-porté, *en ce qui touche la fixation des*

rendus de l'Académie des sciences, t. XXIII, p. 954, 1846 et *Dictionnaire technolog.*, t. XXI, p. 239.

couleurs et des corps insolubles sur tissus, à admettre la théorie mécanique, telle que la conçoit M. Walter-Crum, en ajoutant toutefois que l'attraction moléculaire doit aider à maintenir l'adhérence.

En d'autres termes, nous écartons entièrement la théorie chimique, parce que nous réservons le nom de combinaison chimique au phénomène par lequel deux ou plusieurs corps s'unissent pour en former un nouveau doué de propriétés distinctes de celles des parties constituantes ; de plus, nous réunissons les opinions de MM. Persoz et Walter-Crum, en écartant ce qu'elles ont de trop exclusif. M. Persoz, en effet, explique la fixation des particules insolubles sur la fibre par l'adhésion, et il ne se rattache à la théorie chimique, qu'en rapprochant dans leur essence les phénomènes d'adhésion et de combinaison.

Les premiers sont dus pour lui à une juxtaposition directe, et les seconds à une juxtaposition précédée d'un changement dans les dimensions d'un composé.

Nous ne discuterons pas ici cette manière de voir qui touche aux questions les plus ardues de la science, et nous nous contenterons de dire que, puisque les résultats sont distincts, il convient de laisser jusqu'à nouvel ordre les causes séparées.

La différence réelle et profonde qui existe entre les opinions des deux éminents chimistes, c'est que, pour M. Persoz, la couleur n'est fixée qu'à la surface de la fibre, tandis que, pour M. Walter-Crum, la pénétration est complète.

Afin de laisser au lecteur toute latitude de se former une opinion sur cette importante question, nous mettons sous ses yeux l'exposé des travaux de M. Walter-Crum et des principales objections qu'ils ont soulevées.

La substance qui produit le rouge de garance est une laque ; comme elle est insoluble, elle ne peut être appliquée toute formée sur le coton. Le procédé de fixation consiste à imprimer l'alumine en dissolution et à la précipiter dans la fibre. Celle-ci est ensuite placée dans un bain de garance dont la matière colorante, passant

à travers le tissu cellulaire, vient en contact avec l'alumine et y forme un composé insoluble.

L'acétate d'alumine, employé comme préparation à mordancer, se décompose d'une manière tout à fait indépendante de la fibre, et, dans ce phénomène, le coton n'intervient que comme récipient.

M. Persoz rejette cette manière de voir.

« Nous ne contestons pas, dit-il, que ce sel libre ou en présence du tissu ne se résume en acide acétique et en oxyde aluminique. Mais qu'à quantités égales et répandues sur des surfaces égales de toiles de coton, de lames de verre ou de mica, cet acétate abandonne toujours la même quantité d'oxyde aluminique, c'est ce qu'il nous est impossible d'accorder. En effet, si la dessiccation a lieu à une température peu élevée, la quantité d'oxyde aluminique enlevée à l'acétate par le coton sera incomparablement plus grande que celle qui deviendra libre sur les lames de verre ou de mica. Il faut donc en conclure que la fibre textile du coton exerce une influence notable sur la décomposition de l'acétate aluminique. »

Répondant à ce passage, M. Walter-Crum fait observer que plus la division du sel est grande, comme c'est le cas dans la fibre végétale, plus sa décomposition est accélérée.

Il considère un fil de coton teint comme formé d'une suite de vésicules contenant des substances colorées et ressemblant en quelque sorte aux cellules des fleurs colorées. A l'appui de cette manière de voir, il apporte l'examen microscopique des fils de coton mûr, mordancé à l'acétate d'alumine et teint en garance. Le composé d'alizarine et d'alumine est si uniformément distribué dans le tissu cellulaire, que c'est à peine si on peut découvrir une partie de la fibre vue de profil qui n'en soit pas entièrement pénétrée. Dans la cavité centrale, on observe en outre une accumulation de laque contre les parois du canal; et si cette cavité est assez spacieuse, la laque rouge y forme de petites masses réunies en un seul point et touchant à peine les parois. Ces masses

dérivent de la contraction éprouvée par l'acétate d'alumine qui remplissait d'abord toute la cavité, pendant sa décomposition.

Ce n'est pas trop de supposer que dans chacune des innombrables et invisibles cavités qui existent dans la fibre, une action semblable se passe, et que chacune, après s'être pénétrée de la solution d'alumine, contient d'abord une parcelle d'acétate qui devient bientôt un dépôt d'alumine contractée et séparée des parois qui l'entourent, comme ceux que nous pouvons voir dans le canal médian.

Le fait capital qui ressort des observations de M. Walter-Crum, c'est que toute l'épaisseur de la fibre est pénétrée par la matière colorée. M. Oschatz avait fait avant lui une étude analogue des sections transversales des fibres teintes, et était arrivé aux mêmes résultats (1).

Ces expériences sont directement opposées à l'opinion de M. Persoz, exprimée nettement par cette phrase :

« On voit en examinant attentivement une étoffe teinte ou imprimée, que la couleur y est toujours à la surface et en relief. » Une des objections les plus sérieuses formulée par M. Persoz contre la possibilité de la pénétration des couleurs au sein du tissu cellulaire de la fibre est la suivante :

« Comment expliquer, que des liquides aussi visqueux que les couleurs épaissies à la gomme ou à l'amidon qu'on imprime sur les tissus, puissent chasser l'air qui se trouve dans les sachets de la fibre cotonneuse et en occuper la place? Faudrait-il admettre que ces sachets ne contiennent pas d'air ou qu'ils sont doués d'une attraction capillaire des plus puissantes? »

Voici ce que répond M. Walter-Crum :

« Je ferai remarquer que, soit que le mordant soit appliqué à l'état liquide, soit qu'il soit rendu presque solide par une substance amylacée ou un autre épaississant, il n'éprouve

(1) Oschatz, *Traité de la constitution des fibres textiles.* 1848 (en allemand).

aucune difficulté à pénétrer toute la fibre. J'ai examiné des fils qui avaient été trempés dans une solution d'acétate d'alumine tout à fait fluide, comparativement avec la même solution épaissie suffisamment avec de la gomme et de la farine pour ne pas pouvoir traverser le calicot blanchi sur lequel on l'imprimait. En étudiant des sections de ces fibres teintes, j'ai trouvé que celles qui avaient été atteintes par le mordant épaissi ou non, étaient également pénétrées. Il y a lieu de croire que la solution laisse l'épaississant *à la surface* et pénètre *seule* le fil. »

L'expérience suivante est encore mise en avant par M. Persoz pour appuyer sa manière de voir :

Quand on plonge une toile de coton dans une dissolution de chlorure ou de sulfate de manganèse, et qu'on la passe ensuite dans une solution alcaline, on précipite l'oxyde de manganèse qui se transforme par oxydation en suroxyde de manganèse. Celui-ci fixé à la fibre et en remplissant les cavités ne devrait plus permettre l'admission d'une nouvelle substance colorante telle que l'indigo ; et cependant, la pratique démontre qu'un semblable tissu est plus que jamais apte à s'imprégner de bleu de cuve, puisqu'on se sert de la propriété du peroxyde de manganèse de favoriser la précipitation de l'indigo, pour obtenir des doubles nuances.

En détruisant ensuite le peroxyde au moyen du sel d'étain, on fait apparaître le bleu avec l'éclat et la solidité qu'il a quand il est fixé directement.

Il nous semble que les observations faites par M. Walter-Crum sur les fibres teintes en rouge de garance permettent d'expliquer ce résultat en apparence singulier. L'hydrate de manganèse précipité par l'alcali peut sous sa forme floconneuse remplir les petites cavités de la fibre, mais en se suroxydant et en se desséchant le composé manganique n'en occupera plus qu'une fraction assez petite. On sait combien les précipités gélatineux et floconneux se contractent par la dessiccation. Il y a donc encore place pour une forte propor-

tion d'indigo dont la précipitation peut fort bien être favorisée par l'attraction émanée du peroxyde.

La théorie chimique a été défendue par Dufay, Bergmann, M. Chevreul et M. Kuhlmann de Lille. Ces chimistes, du reste, n'avaient pas seulement en vue les matières colorées insolubles, mais envisageaient surtout, pour arriver à leurs conclusions, l'attraction singulière qu'exercent les fibres animales sur les principes colorés solubles, tels que l'acide sulfindigotique. Nous ne pouvons donc tirer parti de leurs arguments sans jeter de la confusion dans la question que nous avons maintenue à dessein dans un cadre limité et bien défini.

M. Kuhlmann a publié une série de recherches destinées à appuyer ses idées (1). En voici le résumé ; nous le reproduisons d'autant plus volontiers que les faits nouveaux qu'il a observés offrent par eux-mêmes un grand intérêt, bien qu'ils ne nous paraissent pas conduire aux conclusions admises par l'auteur.

Le coton et le lin transformés en pyroxyline par le procédé de M. Meynier (immersion dans un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique), et mordancé en pyrolignites de fer et d'alumine, ou en sel d'alumine seulement ne se teint plus dans un bain de garancine ou de bois de Brésil, ou au moins ne donne plus que des nuances très-pâles. Les parties non mordancées, au contraire, attirent et retiennent plus de matière colorante que le coton ordinaire.

La cellulose régénérée par le procédé de M. Béchamp et mordancée ensuite se teint presque aussi bien que la cellulose ordinaire.

La pyroxyline décomposée spontanément et contenant $\frac{2}{3}$ d'azote de moins que le fulmicoton non altéré, se teint mieux et en nuances plus vives que le coton ordinaire. Ainsi avec le mordant d'alumine et le bois de Brésil on obtient une nuance écarlate fort belle. La pyroxyline, en per-

(1) Kuhlmann, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XLII, p. 673 et 711, 1856, et t. XLIII, p. 900 et 950, 1856.

dant une partie de ses éléments nitreux, non-seulement abandonne sa résistance à absorber des mordants et des couleurs, mais devient même infiniment plus apte à se charger de ces corps.

M. Kuhlmann ayant remplacé les tissus formés de pyroxyline spontanément décomposée, par des étoffes de coton qui, avant de recevoir le mordant, avaient été mises, pendant un temps plus ou moins long, en contact, soit avec de l'acide nitrique à divers degrés de concentration, soit avec des mélanges en proportions variables d'acide nitrique et d'acide sulfurique, obtient des effets remarquables. Le brésil et l'alumine donnèrent sur le coton non azoté des nuances rouge violacé, tandis qu'après une immersion de vingt minutes dans l'acide azotique à 34°, suivie d'un lavage à l'eau et d'un passage dans une faible dissolution de carbonate de sodium, au préalable de l'application du mordant, on a une couleur beaucoup plus nourrie et d'un rouge beaucoup moins violacé. La même amélioration se remarque si on remplace le Brésil par la cochenille.

Tous ces essais faits avec du coton nitré furent répétés avec de la laine, de la soie, des plumes, du crin ; en soumettant ces matières avant la teinture et le mordançage aux mêmes traitements par des acides, on obtient des résultats tout aussi concluants au point de vue de l'augmentation de l'intensité et de la richesse des couleurs. M. Kuhlmann croit pouvoir conclure de ces faits que la composition chimique des corps à teindre a la plus grande influence sur la fixation des couleurs, que les teintures sont de véritables combinaisons chimiques et que les effets dus à la capillarité et à la structure particulière de la matière filamenteuse ne sont que secondaires. S'il était prouvé que dans ces transformations de la cellulose en cellulose nitrée et réciproquement, la fibre textile ne subit aucun changement dans sa structure particulière, les expériences précédentes auraient une grande valeur ; mais il nous semble au contraire infiniment pro-

bable que sous l'influence d'un traitement aussi énergique que celui par les acides concentrés, le coton éprouve une modification physique en même temps que chimique, et qui le rapproche de ce qu'elle est dans le coton mort.

Dans tout ce qui a été dit jusqu'à présent, nous n'avions en vue que les substances insolubles fixées sur la fibre soit par précipitation, soit par évaporation de leur dissolvant chimique, soit encore par toute autre réaction (oxydante, etc.). Les matières colorantes, plus ou moins solubles dans l'eau, ne sont jamais, par rapport aux fibres végétales, que des demi-couleurs exigeant un mordant, c'est-à-dire un corps insoluble susceptible d'adhérer à la fibre, auquel elles s'unissent chimiquement.

Beaucoup d'entre elles, comme l'acide carminique, l'alizarine, se comportent de même avec les fibres animales et réclament le concours d'un oxyde métallique. Cependant la laine et la soie, par suite de leur composition chimique spéciale, possèdent la remarquable propriété de précipiter de leurs dissolutions et de retenir énergiquement un grand nombre de couleurs solubles, telles que l'acide sulfindigotique, les dérivés colorés de l'aniline, etc. La cause de ce phénomène si intéressant pour la pratique, ne réside pas uniquement, comme on pourrait être tenté de le croire, dans la structure poreuse de la fibre, analogue à celle du charbon animal; car toutes les matières azotées de la classe des composés protéiques albuminoïdes offrent cette réaction à des degrés plus ou moins marqués. L'albumine coagulée, par exemple, se rapproche d'une manière remarquable de la laine au point de vue des propriétés tinctoriales.

On a cherché la raison de l'attraction qu'exercent la laine et la soie sur les couleurs solubles, dans l'existence d'un mordant organique spécial que renfermeraient ces produits; évidemment c'est la fibre elle-même qui joue le rôle de mordant; elle se combine chimiquement à la couleur, puisqu'elle lui fait perdre un de ses caractères, *la solubilité.*

De cette union résulte une véritable laque, différant des laques ordinaires en ce que l'oxyde métallique est remplacé par une substance organique.

APERÇU GÉNÉRAL DES MÉTHODES EMPLOYÉES POUR FIXER LES COULEURS SUR TISSUS ET SUR FILAMENTS TEXTILES.

En pratique on divise les couleurs d'après le procédé employé pour les fixer, en : couleurs de teinture, couleurs vapeur, couleurs d'application.

Cette classification est un peu arbitraire, ces expressions n'ayant pas encore reçu de définitions rigoureuses. Aussi est-on souvent dans l'embarras pour assigner à un procédé sa véritable place. Tel fabricant peut ranger l'outremer albumine parmi les couleurs vapeur, s'il entend par là toutes celles qui se fixent à la vapeur, et s'il emploie cet agent et non l'eau chaude pour coaguler l'albumine ; tel autre le considérera comme une couleur d'application, s'il a en vue la manière dont la couleur est située par rapport à la fibre, sur laquelle elle est simplement appliquée sans la pénétrer.

Un autre inconvénient grave, c'est que tous les cas ne peuvent rentrer dans ces trois catégories. Tels sont les bleus solides et faïencés, les bistres et bien d'autres encore.

La fixation des couleurs s'obtient par de véritables réactions chimiques dont l'espèce varie avec la nature de la fibre et de la substance colorante. Tantôt cette réaction est simple et unique, d'autres fois on fait intervenir simultanément ou successivement plusieurs phénomènes chimiques ; de là la difficulté de coordonner tous les procédés et de les ranger d'une manière générale en sections bien définies.

Bien qu'une innovation ait fort peu de chances de prévaloir sur l'usage établi par une longue pratique, nous allons tenter un essai de classification rationnelle des procédés de coloration des fibres, dans le but surtout de donner au lecteur une idée sommaire des moyens dont dispose l'industrie.

A. Fixation mécanique des couleurs insolubles.

Couleurs d'application mécanique. — Une couleur insoluble est appliquée en poudre sur le tissu et fixée par l'intermédiaire d'un corps qui devient solide et généralement insoluble en présence de la fibre.

Exemples : Outremer, vert Guignet, laques diverses, noir de fumée fixés par l'albumine, le gluten, la caséine, la gomme laque.

B. La matière colorante se combine à la fibre. La couleur résulte de cette union.

Teinture simple.

Cette méthode peut se diviser en deux espèces.

a. Le tissu ou la fibre est plongé dans un bain ou solution de matière colorante, porté à une température suffisamment élevée. La fibre textile enlève peu à peu la matière colorante au bain, par une véritable attraction chimique. On obtient ainsi des unis, à moins d'imprimer préalablement une préparation qui s'opposera à la teinture (*réserve*), ou de détruire la couleur par places en appliquant après teinture une préparation appropriée (*enlevage*).

Exemples : Teinture de la laine et de la soie avec les couleurs d'aniline, l'acide sulfindigotique, l'acide picrique, l'orcéine, la carminamide. Les fibres végétales ne se prêtent pas à ce genre.

b. La matière colorante est imprimée en dissolution épaissie et on détermine la teinture en exposant le tissu à une chaleur humide, généralement à l'action de la vapeur d'eau. C'est une véritable teinture sur place, par l'intermédiaire de laquelle on peut réaliser tous les effets de dessins désirables. Ce genre comprend une partie des couleurs vapeur sur laine et soie.

C. La couleur fait corps avec la fibre qu'elle imprègne, mais elle n'est pas combinée chimiquement avec elle.

I. Fixation par attraction de surface, de la couleur au moment où elle se sépare d'un dissolvant (Carthamine). Ou même précipitation, par attraction de porosité, de la couleur faiblement unie à un dissolvant (rocou, indigo).

N. B. Le développement de la couleur exige, dans le premier cas, une oxydation subséquente, qui toutefois n'ajoute rien à la fixité de la matière colorable, sous le rapport de son insolubilité dans un véhicule pareil à celui qui la tenait en dissolution.

II. Fixation par attraction chimique exercée par la fibre mordancée, sur une matière colorante en solution. La seule différence entre cette méthode et celle de B, c'est qu'en raison de l'absence d'affinité entre la matière colorante et la fibre, on a dû pénétrer celle-ci d'une substance insoluble, douée du pouvoir de combinaison qui lui manque, et qui, faisant corps avec elle, lui communique les qualités requises pour que la teinture puisse se faire. Les mordants ne fonctionnent pas toujours comme fixateurs purs et simples, mais encore comme moyens de varier et de régler la coloration en nuance aussi bien qu'en intensité. La laine retirée d'une dissolution de cochenille, par exemple, ne présenterait qu'un ton allant du vineux au grenat, tandis qu'avec un sel stannique qui la mordancerait avant, pendant ou après la teinture, ce ton serait celui de l'écarlate.

Du coton montrera dans un même bain de teinture, la garance par exemple ou la cochenille encore, du violet, du noir, du rouge, du grenat, selon que ce coton portera des empreintes de fer, d'alumine ou de mélange de ces mordants.

On procède également par immersion ou par impression. Dans le premier cas il est possible de réaliser des dessins en n'appliquant le mordant que par places. Dans l'impression de la matière colorante le mordant est fixé uniformément et la teinture se fait sous l'influence de la vapeur d'eau. (Ce genre comprend certaines couleurs vapeurs sur coton.)

III. Fixation par oxydation.

La matière colorante, ou plutôt colorable, est appliquée en solution sur la fibre (immersion, impression) et soumise ensuite à une action oxydante qui la précipite et développe en même temps la nuance.

Exemples : Fixation du cachou, du campêche, du noir d'aniline.

L'oxydation est provoquée :

a. Par l'exposition à l'air avec ou sans influence alcaline ;

b. Par le passage du tissu dans un bain oxydant (chromate) ;

c. Par l'introduction, dans la couleur à imprimer, d'agents oxydants dont on détermine l'effet par une élévation de température (vaporisage, chambre chaude).

IV. La couleur est dissoute dans un dissolvant physique ou chimique susceptible de se volatiliser spontanément, par exposition à l'air, dans la chambre chaude ou par le vaporisage.

Cette méthode s'applique aussi à la fixation de certains mordants (acétates d'alumine, de fer), et se complique quelquefois d'une oxydation simultanée. Dans le cas des mordants, la chaleur doit être humide.

V. La couleur se forme sur la fibre par double échange ou déplacement opéré entre deux sels, un sel et un hydrate d'oxyde alcalin ou un carbonate alcalin.

L'un des composés est appliqué en solution sur la fibre, c'est ordinairement celui qui renferme l'élément essentiel, l'autre se trouve dans un bain à travers lequel on passe le tissu.

Exemples : Fixation des oxydes de fer, de chrome, de cuivre, de manganèse, de plomb, etc.

Ce procédé sert aussi à fixer certains mordants, il achève souvent la fixation restée incomplète par la méthode précédente (bousage des tissus mordancés en acétate d'alumine ou de fer).

L'oxydation consécutive est quelquefois nécessaire pour développer la nuance (bistre).

VI. Les éléments constituants d'une couleur sont mis en présence de la fibre, en solution chimique et dans un état

tel que sous l'influence de la chaleur humide (vaporisage,— une grande partie des couleurs vapeur), ou du temps (un grand nombre de couleurs dites d'application), ils se réunissent pour former la couleur insoluble qui deviendra en même temps adhérente.

A cette catégorie peut se rattacher la dissociation des acide ferro et ferricyanhydriques sous l'influence de la chaleur ; il est vrai que le composé qui résulte de cette décomposition doit encore être oxydé pour se teindre en bleu de Prusse.

Malgré les divisions assez nombreuses que nous avons introduites, un certain nombre de méthodes échappent encore à cette classification. Ce sont celles dont les réactions sont trop multiples ou trop spéciales pour pouvoir être généralisées. Elles trouveront naturellement leur place dans l'étude particulière des matières tinctoriales.

Les matières colorantes que nous allons passer en revue dans l'exposé suivant, seront divisées, d'après leur composition, en deux groupes, comprenant : l'un les produits minéraux, l'autre les substances organiques. Parmi ces dernières un grand nombre d'origine végétale ou animale, non encore reproduites artificiellement et mal définies dans leur constitution, n'offrent entre elles aucun lien si ce n'est la couleur ; c'est donc d'après ce caractère commun que nous les classerons. D'autres, au contraire, préparées artificiellement avec les composés les mieux définis de la chimie, formeront des groupes à part. Quant aux matières tinctoriales non colorantes, elles trouveront leur place à propos de l'étude des procédés de fixation des matières colorantes qui exigent leur intervention.

LIVRE TROISIÈME

MATIÈRES COLORANTES MINÉRALES

Toute couleur minérale insoluble et réduite en poudre fine peut être appliquée sur tissu par les fixateurs plastiques tels que l'albumine.

Toute couleur minérale insoluble qui est de nature à être formée sur la fibre textile par l'intervention d'agents solubles, est susceptible de faire l'objet d'un procédé de teinture et d'impression.

Malgré cela, le nombre des produits de ce genre utilisés réellement et d'une manière courante par le fabricant de toiles peintes, est très-restreint.

Les causes d'exclusion sont nombreuses et variées. En dehors des considérations de prix de revient, il convient en effet de tenir compte de la beauté, de l'éclat, de la résistance à la lumière et aux agents atmosphériques et chimiques, des difficultés plus ou moins grandes offertes par les procédés de fixage, et surtout aussi des dangers d'intoxication résultant de l'emploi de certaines couleurs.

La grande variété de composition et de caractères qu'offrent les couleurs minérales, ne permet pas d'embrasser leurs propriétés dans un ensemble général. Toute tentative à cet égard semble devoir être infructueuse. Nous aborderons

donc immédiatement leur histoire particulière, en insistant spécialement sur ceux de ces produits dont le fabricant de toiles peintes fait usage, et en ne consacrant qu'une notice plus courte aux autres. Une classification naturelle est également difficile. Si l'on n'envisage que la propriété caractéristique, c'est par la couleur et la teinte qu'on se laissera guider.

Fixe-t-on, au contraire, l'attention sur les propriétés chimiques et la composition, on aura recours aux principes qui président à la répartition des corps en chimie générale. Enfin tient-on plus particulièrement compte de la manière dont la couleur se fixe sur le tissu, c'est au procédé de fabrication que l'on empruntera la base de classification.

Chaque méthode prise isolément a des avantages, mais aussi des inconvénients graves, résultant de ce que l'on est amené à rapprocher des corps qui, à d'autres points de vue, sont tout à fait distincts. D'après le titre même de cet ouvrage, la couleur est la propriété dominante pour nous, nous la prendrons donc aussi comme base de notre division.

Nous formerons autant de familles qu'il y a de couleurs dans le spectre. Ces familles se partageront en groupes se rapportant aux espèces chimiques. Quant aux moyens usités pour la fixation, ils seront décrits pour chaque corps en particulier.

MATIÈRES COLORANTES BLANCHES.

CRAIE.

La craie est une variété de carbonate de chaux naturel. $CO^3Ca_{''} = \left.\begin{matrix} CO_{''} \\ Ca_{''} \end{matrix}\right\} O^2$. Elle forme des terrains très-considérables, des chaînes de collines entières. Elle appartient aux terrains crétacés et tertiaires.

L'Angleterre, la Suède, le Danemark, la Galicie, la Pologne et la France (Manche, Champagne, Rouen, Bougival, Meudon) en présentent de très-étendus. Elle est formée de deux parties distinctes, l'une cristalline, l'autre composée d'une quantité infinie de dépouilles de petits corps organisés (Ehrenberg). Les couches crayeuses renferment des rognons plus ou moins volumineux de silex pyromaque. On les exploite ordinairement par vastes galeries. Tantôt la matière brute débitée en prismes, est livrée telle quelle au commerce sous le nom de craie en bâtons. Tantôt elle est broyée avec de l'eau après avoir été quelquefois délitée à l'air par l'exposition aux influences atmosphériques, puis elle est mise en suspension dans l'eau et décantée. Cette opération élimine les grains de sable et les particules grossières. On forme avec la pâte qui se dépose, après qu'elle a acquis une certaine consistance, des boules et des cylindres qu'on laisse sécher à l'air et qui se vendent sous les noms de craie broyée, blanc, blanc d'Espagne.

La craie commerciale renferme, outre le carbonate de chaux, une petite quantité de silice, de magnésie et de peroxyde de fer. Sa qualité dépend de la pureté du blanc et de la finesse de la poudre variant avec les soins apportés à la lévigation.

Elle ne peut être employée comme couleur à l'huile que tout au plus pour donner la première couche; car elle ne couvre pas suffisamment et elle prend sous l'influence des corps gras une teinte jaunâtre. Ses usages les plus importants sont dans la peinture à l'eau et à la gélatine. Dans ce cas, elle est assez couvrante et reste blanche. On la mélange quelquefois à d'autres couleurs (jaunes et oranges de chrome — outremer — vert de Brunswick). Enfin elle sert de corps saturant dans beaucoup de réactions chimiques où elle n'intervient pas comme couleur, mais par ses éléments constitutifs.

Le carbonate de chaux cristallisé, connu sous le nom de spath calcaire (*kalkspath*), peut, après avoir été broyé à sec,

puis avec de l'eau, et séparé par lévigation et dépôt des particules les plus grossières, remplacer avantageusement la craie dans toutes ses applications. Ce produit est généralement appelé *blanc de Paris*. Cette substance minérale se trouve en masses à texture laminaire implantées sur les parois de filons dans les environs de Heidelberg, dans le Palatinat de Bavière, la Suède (1).

La chaux blanche, qui dérive par calcination des calcaires compactes ou cristallins, donne en s'hydratant un produit pulvérulent, blanc, employé comme couleur dans le badigeonnage, et aussi comme composé chimique dans beaucoup d'opérations industrielles.

SULFATE DE CHAUX OU GYPSE.

$$\left.\begin{matrix} SO^2'' \\ Ca'' \end{matrix}\right\} O^2 + 2H^2O.$$

Il forme des couches puissantes dans les terrains tertiaires, ou des amas plus ou moins considérables dans les différentes formations secondaires. Il affecte la forme de cristaux, de masses cristallines fibreuses ou saccharoïdes et de masses compactes, et est très-répandu dans la plupart des pays. Le bassin de Paris est particulièrement riche en dépôts de gypse.

Le gypse le plus blanc réduit en poudre à sec, tamisé, broyé à l'eau, séché et encore une fois broyé, donne une poudre très-légère qui peut servir comme matière colorante dans la fabrication des papiers peints, pour les fonds blancs; on le mélange souvent avec d'autres couleurs. Il ne peut guère servir pour les couleurs à la gélatine ou à l'huile, car, outre qu'il est peu couvrant, il ne se détache pas facilement

(1) Dufrénoy, *Traité de minéralogie*, t. II, p. 247 et 234. — *Dictionnaire des sciences naturelles*, t. VIII, p. 290, 264. — J. G. Gentele, *Lehrbuch der Farbenfabrikation;* 1860, p. 1 et suivantes. — *Bulletins de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale;* 1813, p. 20, et 1815, p. 23. — *Annales de chimie*, 1re série, t. XXVI, p. 34.

du pinceau et il transmet ce défaut aux produits avec lesquels il est mélangé.

Après une calcination ménagée (200°) et une pulvérisation, il constitue le plâtre qui doit ses applications dans le moulage à la propriété bien connue de reprendre l'eau de cristallisation perdue sous l'influence de la chaleur (1).

PHOSPHATE DE CHAUX.

$$\left.\begin{array}{r}2PhO_{\prime\prime}\\3Ca_{\prime\prime}\end{array}\right\}O^{6}.$$

La cendre d'os bien calcinés, réduite en poudre fine, avec les mêmes précautions que le spath calcaire, donne un produit très-blanc qui peut quelquefois remplacer le sulfate de baryte ou le gypse dans leurs mélanges avec les couleurs minérales.

SULFATE DE BARYUM.

$$\left.\begin{array}{r}SO^{2}_{\prime\prime}\\Ba_{\prime\prime}\end{array}\right\}O^{2}.$$ Spath pesant, blanc fixe.

Le sulfate de baryum est une substance essentiellement de filons. Il est très-répandu, notamment en Angleterre (Cumberland), à Freyberg en Saxe, à Iberg, au Hartz, en Savoie, à Almaden en Espagne, à Felsobanya en Hongrie, etc., et constitue des masses fibreuses, saccharoïdes ou compactes.

Ce sel est complétement insoluble dans l'eau, inattaquable à l'air et aux acides; il résiste aux émanations sulfureuses. Sa blancheur est souvent remarquable. Ces qualités, jointes à sa parfaite innocuité et à son bas prix, le feraient rechercher comme couleur blanche dans la peinture, s'il n'offrait pas un défaut capital. Quelque ténue que soit la poudre préparée

(1) Dufrénoy, *Traité de minéralogie*, t. II, p. 272. — Gentele, *Lehrbuch der Farbenfabrikation*, p. 9.

par les moyens mécaniques les plus énergiques, elle est très-peu couvrante.

Ainsi il faut cinq fois plus de sulfate de baryte naturel que de céruse, pour affaiblir au même degré un échantillon d'outremer. Malgré cela il sert quelquefois dans la fabrication des papiers peints.

Il n'en est plus de même du sulfate de baryum précipité chimiquement ou *blanc fixe*. Le dépôt, s'il est formé dans des conditions convenables de dilution et de température, possède, en raison de sa texture amorphe particulière, une propriété couvrante très-remarquable.

On le prépare, d'après M. Kuhlmann, en versant de l'acide sulfurique à 30° Baumé dans une solution froide de chlorure de baryum, marquant 24 à 25° Baumé et contenue dans des cuves doublées de plomb. Le précipité est lavé méthodiquement par décantation, et livré au commerce en pâte renfermant 30 à 32 pour 100 d'eau, ou en pains séchés à l'air.

Si l'on opérait à chaud et avec des liqueurs trop concentrées, le sulfate prendrait une texture cristalline qui lui ferait perdre une partie de ses qualités.

M. Kuhlmann obtient économiquement le chlorure de baryum, soit en dissolvant le carbonate naturel (withérite) dans l'acide chlorhydrique, soit en calcinant dans un four à réverbère un mélange de chlorure de manganèse (résidus de la préparation du chlore), de sulfate de baryum et de charbon et en lessivant la masse.

$$Cl^2Mn_{''} + \left.\begin{matrix} SO^2{}_{''} \\ Ba_{''} \end{matrix}\right\} O^2 + C^4 = Cl^2Ba_{''} + SMn + 4CO$$

M. Pelouze propose de faire bouillir un mélange de carbonate de baryum naturel avec la quantité suffisante d'acide sulfurique étendu et quelques centièmes d'acide chlorhydrique.

Le chlorure formé incessamment est décomposé par l'acide sulfurique, et l'acide chlorhydrique remis en liberté peut

continuer son action. Le sulfate de baryum naturel ou artificiel se mélange fréquemment à d'autres couleurs (1).

SUBSTANCES ARGILEUSES BLANCHES.

Les substances argileuses les plus blanches, telles que la terre de pipe (silicate aluminico-sodique hydraté) et le kaolin (silicate d'alumine hydraté), peuvent servir en guise de craie pour les couleurs à l'eau, ou en mélange avec d'autres couleurs pour les papiers peints. En général elles absorbent trop d'huile et les préparations sèchent trop lentement pour qu'elles soient applicables à la peinture à l'huile.

Les terres de pipe les plus renommées se trouvent près de Coblentz (terre de Cologne), dans le Palatinat, en Saxe près du Kœnigsee et à Burgel.

On fait souvent subir au kaolin une calcination préalable, suivie d'une pulvérisation et d'un broyage à l'eau, avec lévigation. Ces produits peuvent prendre beaucoup d'éclat et un certain poli au brunissoir, sur papier. Nous avons déjà parlé de leur usage dans l'épaississage des couleurs (2).

TALC.

Sous le nom de talc on désigne généralement plusieurs minéraux, principalement formés de silicate de magnésie. Le talc proprement dit est un silicate anhydre, la stéatite est un silicate hydraté. Ce sont des substances douces et grasses au toucher, et très-tendres. Leur poussière est savonneuse avec un éclat vitreux, ou soyeux, ou gras adamantin. On en trouve en France près de Nantes et de Briançon, en Suisse au Saint-Gothard, en Tyrol, dans le Zillerthal qui fournit la

(1) Kuhlmann, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XIV, p. 306. — Pelouze, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*. — Dufrénoy, *Traité de minéralogie*, t. II, p. 179. — Gentele, *Lehrbuch der Farbenfabrikation*, p. 13 et 176. — Barreswill et Girard, *Dictionnaire de chimie industrielle*, t. I, p. 296.

(2) Dufrénoy, *Traité de minéralogie*, t. III, p. 248 et suiv.

terre de Venise, près de Salzbourg, dans l'Erzgebirge en Saxe, en Bohême, en Écosse.

On emploie le talc pour les crayons pastels, comme fard pour adoucir la peau, pour dégraisser la soie. On le mélange quelquefois à certaines couleurs ; il sert encore pour polir le papier et dans l'apprêt des tissus de coton blancs; enfin les tailleurs l'utilisent en guise de craie pour marquer sur habits (1).

BLANC DE ZINC. OYXDE DE ZINC ANHYDRE (2).

Zn_2O. *Pompholix, Nihil album, Laine philosophique.*

L'idée de substituer l'oxyde de zinc à la céruse comme matière colorante blanche a été inspirée par le désir de faire disparaître une cause grave d'insalubrité. En effet les ouvriers chargés de la préparation du carbonate de plomb et surtout du broyage de cette substance, pour la fabrication des couleurs à l'huile, et les peintres eux-mêmes qui s'en servent, sont sujets à une affection grave connue sous le nom de *colique saturnine.*

C'est Courtois, à Dijon, qui fit le premier des essais dans cette direction, dès 1780.

En 1783, Guyton de Morveau publia dans les *Mémoires de l'Académie de Dijon* et l'*Encyclopédie méthodique des arts et des sciences* (3) une longue étude sur cette question. Il conseillait, pour rendre la couleur plus siccative, d'ajouter un peu de sulfate de zinc desséché. En 1796, Atkinson de Harrington prit une patente pour la substitution de l'oxyde de zinc à la céruse.

Malgré ces recherches, qui avaient dépassé les limites du

(1) Dufrénoy, t. III, p. 531 et 537. — *Dictionnaire des sciences naturelles*, t. LII, p. 128 et suivantes.

(2) Payen, *Précis de chimie industrielle*, p. 811 et suivantes.

(3) Guyton de Morveau, *Encyclopédie méthodique des arts et des sciences*, t. VI, p. 146. — *Annales des arts et manufactures;* an IX de la République, t. IV, p. 161.

laboratoire, l'emploi et la fabrication du blanc de zinc ne se développèrent pas.

En 1835, M. Leclaire reprit la question, et par une série d'essais poursuivis avec une rare persévérance jusqu'en 1844, il parvint à fabriquer une couleur, d'une blancheur éclatante, résistant aux émanations sulfhydriques, et à un prix convenable. Comme par l'emploi de l'huile de lin cuite avec de la litharge, les couleurs au blanc de zinc perdraient la qualité de ne pas s'altérer par le gaz hydrogène sulfuré, le même fabricant proposa de cuire l'huile avec du bioxyde de manganèse. A cet effet, on délaye la poudre dans de l'huile non cuite, et on ajoute 3 à 5 pour 100 d'huile cuite avec du bioxyde de manganèse (200 gr. huile de lin épurée et cuite, 10 gr. de bioxyde concassé ; cuire 6 à 8 heures en agitant et laisser refroidir, puis filtrer) (1).

M. Sorel remplace l'huile, l'essence de térébenthine et les autres liquides ou excipients employés dans les peintures ordinaires, par une solution aqueuse de chlorure de zinc basique à 58° Baumé, dans laquelle il fait dissoudre un tartrate alcalin. Ces sels retardent l'épaississement de la nouvelle peinture, avant son emploi. Il y ajoute en outre, pour donner plus de liant et de ténacité, de la gélatine ou de l'empois. Cette peinture est aussi belle et aussi solide que celle à l'huile ; elle est plus couvrante, sèche promptement, n'a pas d'odeur, résiste à l'humidité et à l'eau bouillante ; elle est de plus antiseptique, et par conséquent protége le bois de la pourriture ainsi que de la combustion. Elle n'est ni vénéneuse ni altérable aux émanations sulfhydriques.

Le blanc de zinc possède un pouvoir couvrant qui se rapproche de celui de la céruse, sans toutefois l'égaler ; il se mélange très-bien à l'huile, et une routine blâmable s'oppose seule à la substitution complète de ce produit au carbonate

(1) *Bulletins de la Société d'encouragement pour l'industrie*, 1849, p. 15 et suivantes. *Idem*, p. 314. *Idem*, 1850, p. 623. *Idem*, 1851, p. 295. *Idem*, 1852, p. 465. *Idem*, 1858, p. 231. *Idem*, 1859, p. 289.

de plomb, sur lequel il présente l'énorme avantage de l'innocuité. Madame Mantois a appliqué le blanc de zinc à la peinture fine, au pastel, à la gouache. C'est, avec la céruse, la seule matière colorante blanche employée dans l'impression des tissus. Dans ce cas, elle sert seule ou en mélange avec d'autres couleurs telles que l'outremer. Sa fixation se fait par l'albumine.

Ses propriétés basiques le rendent soluble dans les acides. Sous l'influence de la chaleur il prend une teinte jaune-serin qu'il perd par le refroidissement. Il est fixe et infusible.

Préparation. Elle est généralement fondée sur la propriété que possèdent les vapeurs de zinc de brûler à l'air. M. Leclaire disposait une série de dix cornues dans un four silésien. Un système de grattoirs dégage régulièrement la bouche des cornues. Devant cette bouche est une très-petite chambre ou guérite dont le plancher est mobile et dont la porte ouvre dans la pièce où est le four. Au-dessus de la guérite est un conduit qui communique avec la partie supérieure des chambres de condensation placées à droite et à gauche du four et descendant plus bas que le sol de la chambre où est le four. Un puissant appel d'air est appliqué à l'extrémité d'une série de toiles destinées à condenser et à recueillir l'oxyde. Dans le plancher des chambres il y a des trémies à travers lesquelles l'oxyde tombe dans des tonneaux.

Quand le four est porté à une température suffisamment élevée, on ouvre la porte de la guérite, on charge le zinc, on ferme et on lute la porte, on relève le plancher mobile de la guérite et l'on met ainsi la cornue en communication avec la partie inférieure des chambres de condensation. La combustion du zinc commence de suite pour ne s'arrêter que lorsque tout le métal est brûlé.

L'air s'élève de la partie inférieure des chambres de condensation et l'oxygène se combine avec le zinc enflammé à la bouche de la cornue.

Dans le système de M. Rochaz le zinc est renfermé dans des pots ou creusets clos par des couvercles percés de trous, et placés dans une espèce de four à réverbère. Le métal volatilisé pénètre dans un compartiment du four appelé chambre d'oxydation, et l'oxyde entraîné par un tirage convenable vient se condenser dans une série de chambres incomplétement cloisonnées, en suivant une marche sinueuse.

M. Sorel maintient constamment la surface d'un bain de zinc chauffé au rouge, en contact avec un courant d'air, et il utilise la chaleur dégagée par la combustion du métal pour échauffer le zinc; il est même parvenu, dit-il, à supprimer le combustible et à disposer d'un excès de chaleur utilisable. Dans ces conditions le métal n'est pas volatilisé et l'oxyde formé reste à la surface du bain.

En Amérique on prépare l'oxyde de zinc par le grillage du minerai. Lorsque celui-ci est sulfuré, le blanc est toujours mélangé à quelques centièmes de sulfate qui lui enlève ses qualités comme couleur miscible à l'huile.

Le fourneau de M. Witherill employé dans ce cas, comme par exemple à Lancaster en Pensylvanie où il a fonctionné quelque temps, se compose d'une voûte demi-circulaire en briques réfractaires, renversée sur une grille dont les barreaux sont percés d'ouvertures et sous laquelle est un cendrier étroit. Un courant d'air constant, injecté par ce cendrier, se répand sur toute la surface du foyer en traversant les barreaux.

La face antérieure du four ne présente qu'une ouverture de $1^{m},16$, pour la porte. L'oxyde de zinc s'échappe par des orifices ménagés à la partie supérieure de la voûte et se rend par des tuyaux verticaux assez courts dans un large canal horizontal qui dessert douze fours semblables. Il est ensuite aspiré par un ventilateur et envoyé dans des chambres en briques, où il entre par le bas et s'échappe par le haut, après avoir déposé les particules de cendre les plus lourdes. De là il se rend dans d'autres chambres contenant des sacs

de mousseline qui retiennent l'oxyde comme des filtres.

On charge les fours avec du minerai pulvérisé, mélangé avec 33 pour 100 de charbon fin; et on allume, au début, du feu sur les grilles.

Voici la composition d'un bon minerai employé à Lancaster :

Carbonate de zinc.....	78,70
— de chaux.....	12,64
— de magnésie.....	2,72
Peroxyde de fer.....	2,32
Silice.....	2,36
Eau.....	1,36

CÉRUSE OU BLANC DE PLOMB.

Le carbonate de plomb artificiel était connu des Grecs et des Romains. Ses propriétés couvrantes remarquables le placeraient à la tête des matières colorantes blanches employées dans la peinture à l'huile, s'il n'offrait d'un autre côté de graves inconvénients. Ceux-ci dérivent de sa composition même; renfermant du plomb, il est vénéneux, l'expérience n'en est que trop faite, et de plus il noircit sous l'influence du gaz hydrogène sulfuré.

La céruse est insoluble dans l'eau pure, un peu soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique, soluble avec effervescence dans les acides. A une température de 400° environ, elle dégage de l'acide carbonique en laissant un résidu de protoxyde de plomb pulvérulent (massicot).

D'après les expériences de Mülder et de C. Hochstetter (1), la composition de la céruse n'est pas exactement celle d'un carbonate neutre, une partie du plomb étant remplacée par de l'hydrogène. Celle obtenue par le procédé de Clichy répond à la formule :

(1) *Journal d'Erdmann*, t. XXVI, p. 338, et *Annales de chimie et de physique* [3], t. VII, p. 144.

$$\left.\begin{matrix}(CO)_{''}{}^{2}\\ Pb_{''}{}^{3}\\ H^{2}\end{matrix}\right\} O^{6} \text{ dérivé de } \left.\begin{matrix}H^{4}\\ H^{6}\\ H^{2}\end{matrix}\right\} O^{6}.(CO)_{''}{}^{2} = H^{4}Pb_{''}{}^{3} = H^{6}$$

tandis que les produits de la méthode hollandaise paraissent être des mélanges de carbonate neutre et du composé précédent. On a proposé un grand nombre de procédés de préparation ; ils peuvent se classer de la manière suivante :

1° Procédés plus ou moins rapprochés de la méthode hollandaise. Le carbonate se forme par l'action simultanée des vapeurs d'acide acétique, de l'oxygène et de l'acide carbonique. Le métal absorbe l'oxygène de l'air, il se forme du sous-acétate de plomb que l'acide carbonique décompose en carbonate ou céruse et en acétate neutre. Ce dernier peut également être décomposé avec dégagement d'acide acétique, pourvu que la température soit suffisamment élevée (40 à 50°), et que l'atmosphère soit saturée d'humidité ; ce qui explique le peu d'acétate trouvé dans le produit non lavé. (Hochstetter.)

2° Le plomb réduit en éponge ou dans un grand état de division est exposé humide à la seule action de l'air atmosphérique.

3° On précipite par un courant d'acide carbonique une solution d'acétate basique de plomb obtenue en dissolvant du massicot dans de l'acétate neutre. (Procédé de Clichy.)

Nous parlerons sommairement de la préparation du blanc de plomb par les méthodes les plus usitées. Le lecteur désireux d'approfondir cette question pourra consulter les sources indiquées dans la note (A).

Procédé hollandais. — Des lames de plomb obtenues par coulage (le plomb coulé est plus oxydable que celui qui est

(A) Payen, *Précis de chimie industrielle*, p. 799, 3e édit. — Muspratt et Stohmann, *Chemie in Anwendung auf Künste*, 2te Auflage, t. I, p. 980. — Procédé de M. Saxelbye de Derby, in *Repertory of Arts and Manufactures*, février 1805, et *Bulletins de la Société d'encouragement*, 1805, p. 49. — *Sur la fabrication du blanc de Krems*, par Marcel de Serres, in *Annales de chimie*,

laminé) et roulées en spirales, sont placées dans des pots contenant du vinaigre. Les pots sont couverts avec d'autres lames et enfouis entre deux couches de fumier de cheval. On superpose ainsi plusieurs lits de pots. Au bout de quarante-huit jours environ, on démonte les fosses et on détache par des procédés mécaniques plus ou moins parfaits la céruse en écailles. Celle-ci est broyée à sec ou avec de l'eau; dans ce dernier cas, la pâte est fortement exprimée, puis séchée. Au lieu de fumier, M. Bezançon emploie de la tannée. L'opération est plus longue (90 à 100 jours), mais on évite la formation d'hydrogène sulfuré et la coloration de la céruse. Le métal est coulé en grilles ou en treillages et non en plaques. La chaleur et l'acide carbonique nécessaires sont développés par la fermentation du fumier. M. Dall'armi remplace les fosses par un souterrain, dont la température est à 40° et qui reçoit de l'air par le haut, et il ne dispose qu'un seul lit de pots entre deux couches de fumier.

Procédé autrichien. Blanc de Krems. — Les produits fabriqués autrefois à Krems en Autriche, puis plus tard à Klagenfurt en Carinthie, à Feldmuhl près de Vienne, et à Vienne même, ont joui d'une réputation particulière, qu'ils devaient à leur éclatante blancheur. On se sert à cet effet de plomb très-pur qui vient de Bleiberg en Carinthie, il est

1re série, t. LXXII, p. 225, et *Bulletins de la Société d'encouragement*, 1809, p. 313 et 355. — Procédé de M. Dall'armi, *Bulletins de la Société d'encouragement*, 1813, p. 179, et 1817, p. 96.

Procédé Torasse et Walker Wood,	*Bull. de la Soc. d'encour.*,	1835, p. 358.
Procédé de M. J. Woolrich,	—	1840, p. 406.
Procédé de M. Servel,	—	1841, p. 459.
Procédé de M. Gannal,	—	1843, p. 216.
Procédé de M. Mullins,	—	1844, p. 154.
Procédé de M. Chenot,	—	1853, p. 147.
Procédé de M. Bezançon, à Ivry,	—	1852, p. 458.
Procédé de l'usine de Portillon à Fours.	—	1856, p. 746.

Rapport de M. A. W. Hofmann sur l'*exposition internationale* de 1862, p. 75, procédés divers. — Gentele, *Lehrbuch der Farbenfabrikation*, p. 141 et suivantes. — Hochstetter, *Sur la formation de la céruse*, in *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. VII, p. 144, et in *Erdmann's Journal*, t. XXVI, p. 338.

coulé en lames minces. Ces lames, pliées en deux, sont suspendues au moyen de petites lattes en bois dans des caisses contenant du vinaigre fort et du marc de raisin ou de l'extrait de raisin desséché. Les caisses elles-mêmes sont disposées dans un atelier chauffé artificiellement. La fermentation alcoolique qui se développe fournit l'acide carbonique. Le blanc formé est détaché du plomb non attaqué, et lavé avec soin dans une grande caisse divisée en compartiments égaux, dont les cloisons vont en diminuant de hauteur; de sorte qu'en mettant la céruse et en faisant arriver de l'eau dans le premier, les parties les plus fines mises en suspension se déversent d'une auge à l'autre, et se déposent dans les compartiments suivants. Les produits obtenus se divisent en blanc d'argent (carbonate de plomb pur et très-fin), ou blanc de Krems employé pour la peinture fine, en blanc de Venise (mélange de parties égales de carbonate de plomb et de sulfate de baryte), en blanc de Hambourg (mélange de 1 partie de céruse et de 2 parties de sulfate de baryte), en blanc de Hollande (mélange de 1 partie de céruse et de 3 parties de sulfate de baryte).

Montgolfier, le célèbre inventeur des aérostats, avait imaginé de faire arriver, dans une chambre contenant des feuilles de plomb suspendues, de l'air, des vapeurs acétiques et de l'acide carbonique formé par la combustion du charbon.

Procédé de Clichy.— Il fut inventé par Thenard et mis en pratique par Roard. Une solution d'acide carbonique obtenue par la combustion du charbon ou, comme le conseille M. Dumas, en décomposant la craie par la chaleur, est dirigée à travers une solution de sous-acétate de plomb. Le précipité qui prend naissance n'exige plus qu'un lavage par décantation, un égouttage et une expression suivie de la dessiccation.

Formée dans d'autres conditions que les blancs qui proviennent de l'altération du plomb, la céruse de Clichy doit posséder des qualités différentes : c'est en effet ce que l'expérience a démontré. La céruse des fosses est plus opaque et

couvre à poids égal des surfaces plus étendues. Cette plus grande opacité et son pouvoir couvrant plus grand tiennent à sa structure et probablement aussi à l'interposition des particules de sulfure de plomb; par contre, le produit de Clichy donne des peintures d'un blanc plus pur, plus vif et plus frais, il se combine plus intimement à l'huile. On se rapproche des conditions et des résultats de la méthode hollandaise en opérant, d'après les indications de M. Dumas, à une température plus élevée et avec des solutions très-concentrées. MM. Gossage et Benson, en Angleterre, font un mélange d'acétate de plomb sec et de litharge, et l'exposent, après l'avoir seulement humecté, à l'action d'un courant d'acide carbonique produit par la combustion de la houille.

Méthodes diverses. — MM. Torassa et Walker Wood, J. Woolrich, Gannal, Trommsdorf, Hofmann, Bolley et Chenot ont publié des procédés fondés sur l'emploi du plomb très-divisé. On l'obtient soit par le frottement sur lui-même du métal grenaillé, soit par la réduction chimique du sulfate de plomb humide et acidulé, par le zinc ou le fer. Le métal est ensuite transformé en céruse, par l'action simultanée des acides acétique et carbonique et de l'oxygène ; ou par celle de l'acétate ou de l'azotate de plomb, de l'air et de l'acide carbonique ; ou enfin par l'influence de l'air, de l'acide carbonique et de l'eau seuls.

Pour terminer cette longue énumération, ajoutons qu'on peut transformer directement le sulfate de plomb en carbonate par l'action d'une solution de carbonate d'ammoniaque ou de soude; ou bien encore précipiter le chlorure de plomb par une solution de bicarbonate de magnésie. (*Procédé Pattinson* (1).)

Un grand nombre de perfectionnements introduits dans le travail de la céruse ont un but hygiénique. Préserver les ouvriers du contact délétère du composé plombique, en

(1) Patente n° 9102, 24 septembre 1841.

confiant autant que possible les manipulations à des machines, telle a été la préoccupation louable de beaucoup de fabricants.

L'espace nous manque pour enregistrer tous ces détails, quelle que soit leur importance.

Une des améliorations les plus marquées dans ce genre est la substitution des pétrins mécaniques et de cylindres, à la main-d'œuvre dans le broyage de la céruse avec de l'huile.

Cette opération, autrefois très-dangereuse et abandonnée à la petite industrie, s'exécute aujourd'hui en grand dans les fabriques mêmes de blanc de plomb; on ne saurait, en effet, apporter trop de soins pour éviter toutes les causes d'insalubrité et préserver un personnel nombreux de l'affection saturnine qui a déjà fait tant de victimes.

La céruse est souvent falsifiée par un mélange de diverses substances blanches, telles que sulfates de baryte (naturel) ou de plomb, spath calcaire, craie, albâtre, os calcinés, argile blanche. On trouve ainsi dans le commerce des produits qui ne renferment que 1/8 de carbonate de plomb.

L'aspect physique, la densité et une analyse minérale faite d'après les procédés ordinaires permettent de déterminer facilement la nature et la dose des produits ajoutés.

BLANC A L'OXYCHLORURE DE PLOMB (1).

Pour l'obtenir, on précipite une solution concentrée et bouillante de chlorure de plomb, par une quantité d'eau de chaux, suffisante pour saturer la moitié du chlore. Le chlorure de plomb se prépare lui-même par l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur la galène pulvérisée.

M. Brumlen (2) obtient ce même oxychlorure en précipitant l'acétate basique de plomb par l'acide chlorhydrique.

(1) Pattinson, *Bulletins de la Société d'encouragement*, 1850, 185. — *Rapport*, de M. A. W. Hofmann, 77.

(2) *Dingler's Polyt. Journ.* CLIX, 237.

Le produit égoutté, lavé et séché dans une étuve est d'un blanc très-brillant.

BLANC D'ANTIMOINE (1).

MM. Hallett et Stenhouse proposent l'emploi du blanc d'antimoine dans la peinture.

L'oxyde naturel assez répandu à Bornéo et en Espagné, est grillé pour détruire le sulfure dont il est imprégné, il se forme en même temps de l'acide antimonieux (Sb^2O^4) qu'on réduit en poudre impalpable.

On peut aussi griller le sulfure en utilisant l'acide sulfureux pour la fabrication de l'acide sulfurique.

Ce blanc n'est pas dans des conditions convenables pour entrer en concurrence avec le blanc de zinc ou celui de plomb.

Les acides stannique et métastannique, l'hydrate d'oxyde d'étain, l'oxychlorure d'étain, pourraient également servir, mais leur emploi n'a pas passé dans la pratique.

COULEURS BLANCHES MÉTALLIQUES. ARGENT. ARGENTINE.

Les métaux blancs et inaltérables à l'air, susceptibles d'être réduits en feuilles minces ou en poudre fine, sont quelquefois appliqués sur tissus ou sur papier pour produire le blanc à éclat métallique.

L'argent et l'étain rentrent seuls dans cette catégorie.

On fixe l'argent en feuilles au moyen d'un mordant (vernis gras siccatif) qui permet d'enlever à la brosse l'excédant de métal qui tombe sur les parties non mordancées.

Un procédé plus récent consiste à étendre la feuille sur un fond saupoudré de résine; en appuyant ensuite un moule métallique en relief, chauffé au gaz, on détermine la fusion locale de la résine et l'adhérence de l'argent (Papiers

(1) *Rapport*, de M. A. W. Hofmann, 79.— Hallett, *Dingler's Polyt. Journ.* CLXII, 373.

peints). Ces méthodes servent du reste aussi pour la fixation de l'or battu vrai ou faux.

Nous avons déjà vu comment on imprime, sur tissus, l'étain précipité chimiquement, au moyen de l'albumine ou de la caséine, et comment on restitue à la poudre terne son brillant naturel ; il nous reste à dire par quels procédés l'étain est obtenu dans un état de division convenable (1).

Préparation de l'argentine. Il faut avant tout s'appliquer à trouver dans quelles circonstances l'étain se précipite de ses solutions dans le plus grand état de division, avec le minimum de densité et en affectant le moins possible l'état cristallin ; ces trois conditions sont essentielles.

Le métal précipitant, le plus convenable sous le rapport économique et chimique, est le zinc qui sépare complétement tout l'étain de ses solutions. L'expérience a prouvé que les sels d'étain au maximum ne peuvent servir, le dépôt d'étain se compliquant toujours d'une précipitation d'acide stannique qui nuit au glaçage et au développement de l'éclat.

On a donc exclusivement recours aux sels au minimum. La meilleure argentine est celle qui se dépose le plus lentement et se forme dans la réaction la moins tumultueuse. A cet effet, on opère à froid dans des liquides étendus et aussi peu acides que possible ; il ne convient pas de faire la réaction sur de trop grandes masses à la fois ; l'étain précipité doit pouvoir se déposer librement et n'être soumis nulle part à des pressions ou des frottements qui lui donneraient plus de cohésion. Une bonne disposition est la suivante :

On a une série de 15 à 20 pots cylindriques, de 12 litres de capacité. On y met 8 à 10 litres d'une solution de chlorure de zinc de 10 à 15° B. provenant d'opérations précédentes, et 40 à 70 grammes de sel d'étain, et on y immerge des feuilles de zinc verticales. Lorsque la réaction est termi-

(1) *Communication inédite* de M. E. Schlumberger.

née, on verse le liquide sur un tamis. La partie filtrée additionnée d'une nouvelle quantité de sel d'étain est remise en œuvre. On règle la dose de ce corps d'après la vivacité de la réaction. Le métal précipité est lavé par décantation ; l'argentine se délite et devient pulvérulente ; on filtre, on sèche et on tamise à travers un tamis de soie. Le produit est gris-jaunâtre, léger, et offre peu de paillettes. Une argentine gris-bleu est ordinairement plus dense et moins fine, quoique plus pure, que celle qui est un peu jaunâtre et qui contient de l'oxyde stanneux.

ROUGES MINÉRAUX.

Iodures.	Sulfures.	Oxydes.	Chromates mercureux.
Iodure de mercure ou scarlet.	Cinabre et vermillon, ou sulfure de mercure. Vermillon d'antimoine ou trisulfure d'antimoine. Réalgar ou bisulfure d'arsenic.	Minium et mine orange, oxyde de plomb. Rouge anglais ou peroxyde de fer anhydre. Ocres rouges. Oxydule de cuivre. Modificat. rouge de l'oxyde d'étain. Oxyde rouge de mercure. Pourpre de Cassius.	Chromates d'argent. Sous-chromate de plomb.

Aucune couleur rouge minérale connue jusqu'à présent, n'offre les qualités requises pour être appliquée sur une grande échelle et d'une manière courante à la coloration des tissus et la découverte d'un semblable produit compte encore parmi les nombreux desiderata de l'industrie dont nous nous occupons.

BIIODURE DE MERCURE OU SCARLET.

$$Hg_{\prime\prime}I^2$$

Ce corps, d'un très-beau rouge écarlate, se forme avec la plus grande facilité, soit par l'union directe de l'iode et du mercure, soit par double décomposition entre un iodure soluble et une solution de sublimé corrosif.

On triture 200 grammes de mercure avec 254 grammes

d'iode en favorisant la réaction par l'addition d'un peu d'alcool; ou bien on précipite une solution de sublimé corrosif par l'iodure de potassium, plus économiquement par l'iodure ferreux, produit de l'action du fer sur l'iode en présence de l'eau (1).

L'iodure de mercure est insoluble dans l'eau ; soluble dans l'alcool, le bichlorure de mercure, l'iodure de potassium ; il se dépose par le refroidissement de ses solutions saturées à chaud sous forme d'octaèdres rouge-écarlate, à base carrée. Au moment de sa précipitation il est jaune clair et ne devient rouge qu'au bout de quelques instants.

L'iodure rouge, chauffé progressivement, devient jaune-citron clair, puis fond en donnant un liquide jaune, et, enfin, il se sublime; si la sublimation se fait sous l'influence d'une élévation lente de température, on obtient immédiatement des cristaux rouges (octaèdres à base carrée, 2e système); dans le cas contraire, on obtient des lames rhomboïdales superposées de couleur jaune. Ceux-ci se conservent assez longtemps tels, si la distillation a lieu en vase clos et à l'abri de tout corps étranger. Mais le moindre contact avec une substance dure, le moindre frottement, produisent une rupture d'équilibre, les cristaux jaunes deviennent rouges; le phénomène commence au point ébranlé et se propage en rayonnant; les lames rhomboédriques se transforment en une agglomération d'octaèdres rouges. Le biiodure est donc dimorphe, et c'est de ce dimorphisme que dépendent ses deux teintes (2). Le scarlet est employé dans la peinture en miniature, c'est une couleur écarlate très-vive; il se mêle et s'unit très-bien à l'huile et peut servir dans la peinture fine; il résiste bien à l'influence du soleil.

(1) Rembrandt Peale de Philadelphie et A. Hayes, *Silliman's Americ. Journ.*, in *Gill's Technological and Micros. Repository.* Mars 1830, 151, et *Dingler's Polytech. Journ.*, XXXVI, 306.

(2) R. Warington, *Sur le changement de couleur du biiodure de mercure*, in *Annales de chimie et de physique* [3], VII, 416.

Sa fixation sur tissus de coton par voie chimique, est une opération simple, mais on y a renoncé parce qu'il se volatilise lentement au contact de l'air. Cette application a été tentée en Angleterre (Glascow) avant 1827 (1). On se servait d'une solution contenant 65 parties d'iodure de potassium et 33 parties d'iodure de mercure; après l'impression on passait le tissu dans un bain d'acétate de plomb ou de sublimé corrosif.

M. Bor, pharmacien à Amiens (2), propose de mordancer le coton en sublimé et de passer dans une solution d'iodure de potassium saturée d'iodure de mercure ; on peut aussi, après le mordançage, fixer le mercure par une immersion dans une lessive de carbonate de soude à 2 ou 3° B. et aciduler le bain d'iodure ; ou enfin le remplacer par un autre monté à l'acide iodhydrique. La couleur obtenue ainsi est rouge-orange ; elle résiste à l'eau, aux alcalis carbonatés, à l'eau acidulée et au soleil. L'impression sur soie ou laine n'a pas donné de résultats satisfaisants.

Il est presque inutile d'ajouter que la fixation du scarlet sur tissus peut se faire à l'albumine.

CINABRE ET VERMILLON.

Sulfure de mercure $S_{\prime\prime}Hg_{\prime\prime}$.

Le sulfure de mercure offre deux états moléculaires distincts.

Le premier, connu sous le nom d'éthiops minéral, est noir et prend naissance par la combinaison directe du soufre et du mercure ; soit qu'on chauffe le mélange, ce qui donne lieu à un vif dégagement de lumière ; soit qu'on triture les deux produits à froid ; ou bien encore par la précipitation

(1) Pelletier, *Examen de deux sels venus d'Angleterre*, in *Bulletins de la Société d'encouragement ;* 1827, 325.

(2) *Procédé pour teindre et imprimer les étoffes de coton à l'iodure rouge de mercure*, in *Bulletins de la Société d'encouragement ;* 1842, 224 ; et *Dingler's Polyt. Journ.*, LXXXVI, 310.

d'un sel mercurique par l'hydrogène sulfuré. La seconde modification, appelée cinabre ou vermillon, est d'un rouge plus ou moins vif.

Le cinabre est un produit naturel et représente le seul minerai de mercure exploité. On le trouve en cristaux, en masses cristallines fibreuses ou grenues, particulièrement au Japon, à Idria en Illyrie, à Neumaerktel en Carniole, à Almaden en Espagne; les analyses de Klaproth faites avec diverses variétés de cinabres naturels ne laissent aucun doute sur sa composition (1).

Sa forme est celle d'un rhomboèdre aigu (2). La variété rouge s'obtient artificiellement : 1° par la sublimation du sulfure noir (cinabre artificiel); 2° par *voie humide*, en faisant digérer à une température convenable un mélange d'éthiops et d'une solution de polysulfure alcalin ou d'un mélange de soufre et de solution alcaline caustique (Kirchhoff). Réciproquement le sulfure rouge peut repasser à l'état de sulfure noir, lorsqu'on le chauffe avec du mercure ou du soufre ou même sans addition aucune (Séguin) (3). Le cinabre, amené à un grand état de division, donne une couleur d'un rouge plus ou moins vif, c'est le vermillon. Le vermillon, préparé ainsi par voie sèche, a toujours une teinte jaunâtre; celui qu'on obtient aujourd'hui par voie humide, en utilisant les observations de Kirchhoff (4), peut égaler et dépasser même en beauté le produit des Indes (vermillon dit de Chine) resté longtemps sans rival sur les marchés européens, grâce à sa nuance plus intense et à sa teinte carminée sans mélange de jaune. On tirait en outre de Hollande un vermillon presque aussi beau et dont la reproduction a préoccupé la Société d'encouragement (5).

(1) *Examen chimique des cinabres natifs*, par Klaproth, in *Annales de chimie* [1], LVIII, 303.

(2) Dufrénoy, *Traité de minéralogie*, t. II, p. 657.

(3) Séguin, *Mémoire sur le cinabre*, in *Annales de chimie* [1], XC, 252, 268.

(4) Kirchhoff, *Préparation du cinabre*, in *Annales de chimie* [1], XXVII, 497.

(5) *Bulletins de la Société d'encouragement*; 1805, 223.

D'après ce qui vient d'être dit, nous pouvons diviser les méthodes de préparation en deux groupes :

1° Méthodes par voie sèche ou par sublimation.

a. Procédé hollandais (1).

100 parties de mercure sont amalgamées dans une chaudière en fonte avec 18 parties de soufre fondu. La masse est versée sur des plaques en tôle, et après solidification, elle est concassée et introduite par portions de quelques livres dans des cruches en grès. La sublimation se fait dans de grands matras en terre réfractaire, lutés extérieurement et fixés dans une plaque en fonte qui recouvre le foyer, de sorte que la moitié supérieure du vase est préservée de l'action de la chaleur. Après avoir porté la température au rouge sombre, on projette dans les matras, et successivement, le contenu des cruches, en attendant pour chaque nouvelle addition que la réaction très-vive, développée au début, soit calmée; puis on ferme l'orifice avec une plaque, et on procède à la sublimation en élevant la température. Il ne reste plus qu'à broyer aussi finement que possible le produit sublimé, et à le séparer par lévigation en qualités de finesses différentes.

b. Procédé d'Idria (2).

A Idria on prépare l'éthiops en mélangeant, dans des tonnes animées d'un mouvement de rotation, 4,53 kilogrammes de soufre en canon, réduit en poudre grossière et 23,47 kilogrammes de mercure; la volatilisation se fait dans des cornues en fonte munies d'une tête en argile et placées par six à la fois dans un four.

D'après un renseignement fourni par le *Journal scientifique d'Edimbourg* (3), les Chinois préparent aussi leur beau

(1) *Notice sur quelques procédés chimiques employés en Hollande*, par Ferber, in *Bulletins de la Société d'encouragement;* 1814, 214. — Gentele, *Lehrbuch der Farbenfabrikation*, 268.

(2) *Préparation du cinabre à Idria*, par M. Huyot, ingénieur des mines, in *Annales des mines*, 3e série; 1854, t. V, 60.

(3) T. II, p. 352.

vermillon par la sublimation d'un mélange de soufre et de mercure.

2° Méthodes par voie humide.

Le nombre des recettes est considérable; nous n'en citerons que quelques-unes, en renvoyant aux sources pour les autres (1).

Liebig propose d'arroser avec du sulfhydrate d'ammoniaque saturé de soufre le précipité blanc obtenu en versant de l'ammoniaque dans une solution de sublimé ($Cl,AzH^2Hg_{\prime\prime}$), *chlorure de mercur-ammonium*. La masse devient d'abord noire, puis d'un rouge vif.

Wehrle traite par une dissolution bouillante de pentasulfure alcalin, le cinabre pulvérisé obtenu en sublimant le sulfure de mercure additionné d'un peu de sulfure d'antimoine.

Brunner et Kirchhoff chauffent un mélange de soufre, de mercure et de solution de potasse caustique.

Firmenich fait digérer pendant deux ou trois jours le mercure et le soufre avec une solution de pentasulfure de potassium exempte d'hyposulfite, à une température de 50° (2).

M. Gauthier Bouchard propose l'emploi du sulfhydrate d'ammoniaque persulfuré, d'une densité de 1,034. Il introduit dans des cruches 1 kilogr. de mercure, 200 grammes de soufre et 200 grammes de sulfhydrate d'ammoniaque; le cruchon est bouché et conservé dans un endroit chaud pendant deux à trois jours. Le rouge ainsi formé est bien

(1) Procédé de Kirchhoff, *Annales de chimie* [1], XXVII, 97. — Procédé de Dubereiner, in *Dubereiner's Neueste Erfahrung*, p. 118, et *Dingler's Polyt. Journ.*, LVIII, 453. — Procédé de M. Desmoulins, *Bulletins de la Société d'encouragement*; 1837, 401. — Procédés de M. Liebig, in *Annalen der Chemie und Pharmacie*, V, 289, et VII, 49. — Procédé de Wehrle, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, VIII, 181. — Procédé de Buchholz, in *Scherer's Journal*, IX, 170. — Procédé de Brunner, in *Poggendorff's Annalen*, XV, p. 593. — Procédé de Martius, in *Kastn. Arch.*, X, 497.

(2) Firmenich, *Chemical News*, mai 1862, p. 247.

lavé à l'eau et soumis encore, suivant les conseils de Fuchs à l'action de l'acide nitrique, qui semble donner plus de fixité à la couleur (1).

Le sulfure de mercure n'est attaqué ni par les acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, ni par les dissolutions alcalines.

Il est soluble dans l'eau régale. Chauffé au contact de l'air, il donne du mercure et de l'acide sulfureux. Fondu avec les alcalis caustiques ou carbonatés, les terres alcalines et la plupart des métaux et des oxydes métalliques, il fournit un sublimé de mercure. Les sulfhydrates de sulfures alcalins le dissolvent aisément à froid; les sulfures alcalins jouissent de la même propriété, bien qu'à un moindre degré. Les persulfures alcalins sont sans action, à moins qu'on n'y ajoute des alcalis caustiques (2).

D'après M. Kamarsch (3), les couleurs au vermillon imprimées avec des planches en cuivre se ternissent en même temps que celles-ci noircissent.

Cet effet semble plutôt dépendre d'un composé sulfuré particulier, que du sulfure de mercure lui-même, car il disparaît par un lessivage alcalin.

Le vermillon est, en raison de sa vivacité, employé dans les divers genres de peintures. J'ai vu dans la fabrique de MM. Steinbach-Koechlin de très-beaux échantillons de tissus imprimés avec du vermillon fixé à l'albumine. Ce genre n'offre aucune difficulté.

Le prix relativement élevé de cette couleur doit nécessairement appeler la fraude. Elle peut être mélangée avec d'autres substances rouges, telles que minium, vermillon d'antimoine, ocres rouges, rouge anglais, etc. La volatilité complète du sulfure de mercure permet de le séparer de ces

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XXXII, 258.

(2) Stein (W.), *Dingler's Polyt. Journ.*, CXXXVIII, 390.

(3) Kamarsch, *Action du cuivre et du laiton sur le vermillon*, in *Dingler's Polyt. Journ.*, CXXXVI, 153.

impuretés, dont une analyse minérale ordinaire donnera la nature.

VERMILLON D'ANTIMOINE OU VARIÉTÉ ROUGE DE SULFURE D'ANTIMOINE.

Sb^2S^3.

Comme le sulfure de mercure, ce corps offre deux modifications allotropiques qui se distinguent surtout par la couleur. Le sulfure fondu ou naturel est gris-noirâtre, métallique, à texture cristalline radiée. Après une fusion prolongée et un refroidissement brusque, il prend par la trempe une teinte rouge hyacinthe (1).

Tout le monde sait que l'hydrogène sulfuré précipite en jaune orangé les solutions acides des sels d'antimoine (émétique, chlorure d'antimoine).

D'après les analyses de M. M. Plessy, le sulfure formé dans cette circonstance est représenté par la formule

$$Sb^2S^3 + H^2O = \left.\begin{matrix} Sb^2 \text{''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S^3 \text{''} \\ O \text{''} \end{matrix}$$

Par l'action d'un hyposulfite sur une solution de beurre d'antimoine, on obtient un dépôt rouge de trisulfure anhydre, dont la teinte peut varier du rouge orangé un peu terne au rouge cramoisi, suivant le mode opératoire.

Cette intéressante réaction a été signalée pour la première fois par M. Himly, de Kiel, en 1842.

MM. Strohl, Mathieu Plessy, Boettger et E. Kopp ont fixé l'attention des savants et des industriels sur les propriétés et les applications de cette couleur appelée vermillon d'antimoine.

M. Plessy et ses devanciers font réagir des dissolutions

(1) Fuchs, *Annales de Poggendorff*, XXXI, 578, et Rose, *Annales de Poggend.*, LXXXIX, 122, et *Journal de Pharmacie*, XXV, 230.

assez concentrées de beurre d'antimoine et d'hyposulfite de soude (25° B.) : on chauffe le mélange dans une terrine au bain-marie. Vers 30°, la réaction commence. Le précipité, d'abord jaune-orange, se fonce de plus en plus. Lorsqu'on est arrivé à 55°, on retire la terrine du bain-marie ; le dépôt est lavé avec de l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau pure, enfin filtré et séché (1).

M. E. Kopp (2) fait ressortir plusieurs inconvénients qui résultent de l'emploi de liqueurs concentrées, et entre autres la difficulté d'arrêter la réaction au moment où la couleur a pris le maximum d'éclat. Cet habile chimiste remplace, dans un but économique, l'hyposulfite de soude par le sel de chaux.

Le chlorure d'antimoine s'obtient facilement en grillant le sulfure naturel et en traitant le résidu d'oxyde par l'acide chlorhydrique. Les vapeurs sulfureuses qui se dégagent pendant le grillage peuvent être utilisées pour la préparation de l'hyposulfite calcique. On les dirige à cet effet dans une solution de polysulfure de calcium (produit par l'ébullition d'un lait de chaux avec du soufre).

Le vermillon d'antimoine se présente sous forme d'une poudre très-fine, insoluble dans l'eau et les acides étendus, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

Il est attaquable par les alcalis caustiques. Sous l'influence d'une température élevée, il noircit et repasse à la modification ordinaire.

C'est une couleur opaque qui ne présente guère d'éclat et de vivacité, lorsqu'on la mouille avec de l'eau ou qu'on l'épaissit avec de la gomme; mais elle acquiert beaucoup de feu et d'intensité lorsqu'elle est broyée avec de l'huile et des vernis.

D'après M. Kopp, le vermillon d'antimoine, employé

(1) E. Mathieu Plessy, *Note sur le vermillon d'antimoine*, in *Bulletins de la Société industrielle*, XXVI, 298, et XXIX, 341.

(2) E. Kopp, *Sur la préparation industrielle du vermillon d'antimoine*, in *Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse*, XXIX, 379.

comme couleur à l'huile, présente la nuance rouge la plus pure, c'est-à-dire qui ne vire ni à l'orange, ni au rose, ni au cramoisi; mais elle conserve toujours une légère teinte brunâtre. Elle est inaltérable à l'air et à la lumière, et supporte le mélange avec la céruse, qu'elle ne noircit pas, même au bout de quelques années. Elle ne favorise pas la dessiccation de l'huile de lin cuite, mais ne la retarde pas non plus d'une manière sensible.

C'est donc comme couleur à l'huile que le vermillon d'antimoine peut trouver ses plus utiles applications. Son prix peu élevé et ses propriétés couvrantes permettent de l'employer avec avantage dans la carrosserie et la peinture en bâtiments.

RÉALGAR. ARSENIC ROUGE. BISULFURE D'ARSENIC.

As^2S^2.

Il se rencontre en assez grande abondance dans les terrains primitifs, en Hongrie et en Transylvanie.

Celui qui est préparé artificiellement sert seul en peinture. On calcine, à cet effet, un mélange de 3 parties d'acide arsénieux et de 4 parties de fleur de soufre. Il se dégage de l'acide sulfureux; le bisulfure formé est purifié par sublimation. On peut aussi combiner directement le soufre à l'arsenic métallique.

Le réalgar s'unit aux sulfures alcalins. La potasse le décompose en donnant de l'arsénite de potassium, du sous-sulfure d'arsenic et une combinaison de bisulfure d'arsenic et de potassium.

Il est d'un rouge assez foncé, couvre bien ; mais son peu de solidité et ses propriétés vénéneuses en restreignent l'emploi en peinture.

Il entre dans la composition du feu indien (2 parties de réalgar, 7 parties de fleur de soufre, 24 parties de salpêtre).

Un grand nombre d'anciennes recettes de couleurs d'im-

pressions sur tissus renferment du réalgar. On est aujourd'hui beaucoup plus sobre dans l'emploi de cet ingrédient, et on ne le fait intervenir que lorsqu'il joue réellement un rôle utile. Pour la préparation du bleu dit de pinceau, on réduisait l'indigo par la soude et le réalgar.

MINIUM ET MINE ORANGE. OXYDE ROUGE INTERMÉDIAIRE DE PLOMB.

Le minium se rencontre, mais rarement, dans le règne minéral. Sa préparation en grand est fondée sur la propriété bien connue de l'oxyde de plomb (PbO) de fixer l'oxygène de l'air à une température au-dessous du rouge sombre, et de se changer en oxyde rouge.

Le succès de cette opération dépend beaucoup de l'état physique et de la division du protoxyde employé; ainsi la litharge ne fournit que difficilement un produit convenable de teinte, tandis qu'avec le massicot ou protoxyde en poudre qui n'a pas subi de fusion préalable l'oxydation marche beaucoup mieux. Le plus beau minium, connu sous le nom de mine orange, s'obtient avec le blanc de céruse décomposé par la chaleur.

M. Dumas (1) a démontré nettement la cause de ces différences. Ainsi, d'après ses expériences, un minium obtenu après huit feux successifs, renferme 25,2 pour 100 de protoxyde inaltéré; une mine orange de trois feux n'en contient plus que 4,17 pour 100.

En éliminant l'excès de protoxyde des miniums et des mines oranges du commerce, par un épuisement avec de l'acétate neutre de plomb, M. Dumas a trouvé pour le résidu une composition constante, qui peut se représenter par la formule Pb^3O^4, et comme il se laisse dédoubler par l'acide azotique en protoxyde qui se dissout, et en bioxyde brun qui reste insoluble, on peut admettre que le minium chimi-

(1) J. Dumas, *Recherches sur la composition du minium*, in *Annales de chimie et de physique*, [2], XLIX, 398.

quement pur renferme les éléments de ces deux corps :

$$PbO^2O^4 = 2(PbO) + PbO^2.$$

M. Houton La Billardière a analysé des cristaux de minium trouvés dans un four, et leur a reconnu une composition représentée par $Pb^4O^5 = 3PbO + PbO^2$.

Enfin, selon Berzelius, il existerait un troisième minium $Pb^2O^3 = PbO + PbO^2$.

Préparation. On grille du plomb pour en faire du massicot très-divisé, en évitant la température de fusion. La masse oxydée est délayée et broyée dans un courant d'eau, qui entraîne l'oxyde et le laisse déposer dans des caisses. Le son ou résidu de métal est de nouveau grillé. Les massicots sont recueillis séparément, suivant leur ordre de dépôt. Les derniers, par conséquent les plus fins, donnent les miniums les plus riches en couleur.

On remplit avec cette poudre des cuvettes en tôle, qui sont placées la nuit dans le four à réverbère qui a servi à la préparation du protoxyde. On emploie aussi des fours à plusieurs étages, où le plomb s'oxyde dans les parties les plus voisines du foyer et se suroxyde plus loin.

Dans les usines de Villach, où se fabrique beaucoup de minium, on se sert d'un four à deux soles superposées. La flamme du combustible passe au-dessous de la première et au-dessus de la seconde. Des portes disposées convenablement permettent de remuer l'oxyde de plomb pour favoriser l'oxydation. Lorsqu'on a défourné le produit de la sole inférieure, on y fait tomber, par un orifice central maintenu fermé pendant le travail, le massicot de la seconde; celui-ci est déjà en partie modifié, et on le remplace par de nouveau protoxyde. La température est portée au rouge sombre. Au-dessus de chaque sole est une voûte en maçonnerie.

Le minium, et surtout la mine orange, se présentent sous forme de poudre d'un assez beau rouge clair, insoluble dans

l'eau, et se décomposant par les acides en sels de plomb et en oxyde puce.

L'acide acétique au maximum de concentration dissout le minium intégralement; l'eau précipite du bioxyde de plomb de cette dissolution.

Chauffé au-dessus de 400°, il perd de l'oxygène et se change en massicot, après avoir d'abord pris une teinte plus foncée.

Il sert dans les cristalleries et les fabriques de poteries; comme couleur rouge pour la peinture, il couvre assez bien. Pour préserver le fer de l'oxydation, on lui donne une ou deux couches de minium broyé à l'huile. Quelquefois il est utilisé en raison de ses propriétés oxydantes.

Les miniums sont généralement préparés avec les plombs les plus purs et exempts de cuivre.

Le produit du commerce peut être mélangé à du colcothar ou à du chromate jaune ou rouge. Ainsi ce qu'on appelle rouge brun contient 10 parties de minium et 1 partie de peroxyde de fer. Le minium pur, fondu dans un creuset de porcelaine avec du cyanure de potassium, donne 90 pour 100 de son poids de plomb métallique. Ce mode d'essai, très-rapide, ne convient pas s'il y a mélange de blanc de zinc ou de carbonate de plomb. Dans ce dernier cas, on doit doser l'acide carbonique dégagé par l'action des acides.

On peut aussi calciner le minium, dissoudre le résidu dans l'acide nitrique, précipiter le plomb par l'acide sulfurique et l'alcool et peser le sulfate de plomb obtenu. Le poids trouvé multiplié par 0,6419 donne le plomb métallique (1).

(1) *Fabrication du minium et de la mine orange*, par Pallu, in *Bulletins de la Société d'encouragement*, 1856. — *Mémoire sur les miniums*, par M. V. A. Jacquelain, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, XXXI, 626. — *Mémoire sur les oxydes de plomb*, par Th. Thompson, in *Annales de Chimie*, [1], LX, 148. — Gentele, *Lehrbuch der Farbenfabrikation*, 30.

OXYDE ROUGE DE CUIVRE. OXYDULE DE CUIVRE.

$$(Cu^2)_{\prime\prime}O_{\prime\prime}.$$

Il se présente dans la nature en cristaux appartenant au système régulier, clivables suivant les faces de l'octaèdre, d'un éclat adamantin, de couleur rouge-cochenille. La poudre est rouge-carmin. L'hydrogène, le charbon, le potassium, etc., le réduisent facilement. Les acides étendus le transforment en cuivre et en sel de protoxyde.

On l'obtient hydraté : 1° en précipitant par la potasse une solution chlorhydrique de sous-chlorure de cuivre; 2° en faisant bouillir de l'hydrate bleu de protoxyde avec du sucre de lait et du carbonate de soude. Il est alors en poudre jaune orange et perd, à 360°, 3 pour 100 d'eau, sans changer de couleur; au rouge, la teinte devient celle de l'oxyde anhydre.

Celui-ci se prépare par la calcination d'un mélange de 100 parties de sulfate de cuivre, 57 parties de cristaux de soude et 25 parties de cuivre en poudre fine, et en lavant à l'eau.

Ce corps n'est pas utilisé par la peinture et ne sert qu'à la coloration des substances vitreuses.

OXYDE ROUGE DE MERCURE.

$$Hg_{\prime\prime}O_{\prime\prime}.$$

Il n'a jusqu'à présent aucune application industrielle, au moins comme couleur. Sa teinte rappelle celle du minium, s'il a été préparé par voie sèche (calcination des nitrates). Obtenu par précipitation du sublimé corrosif par la soude, il est jaune orange.

MODIFICATION ROUGE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN.

En précipitant par l'ammoniaque une solution chlorhydrique de sel d'étain et en évaporant, avec quelques précautions, le liquide au sein duquel s'est formé l'hydrate de

protoxyde, ce dernier se déshydrate en passant à l'état d'oxyde anhydre rouge cinabre. Cette modification est instable et vire si facilement à l'olive foncé qu'elle se prêterait difficilement à des applications.

ROUGES A BASE D'OXYDE DE FER ANHYDRE.

$$\left.\begin{matrix}(Fe^2)_{VI}\\(Fe^2)_{VI}\end{matrix}\right\} O^6$$

Le peroxyde de fer anhydre forme l'élément essentiel d'un grand nombre de couleurs plus ou moins belles ou foncées, dont la teinte varie du rouge au rouge brun, ou au rouge violacé, et peut aller jusqu'au violet.

A l'état de pureté, il est connu sous les noms de colcothar, rouge anglais, *caput mortuum*. On obtient économiquement un très-beau colcothar en calcinant le dépôt ocreux formé pendant l'évaporation des liquides d'où on extrait l'alun; c'est un sulfate basique de peroxyde de fer. La décomposition sèche du vitriol est moins avantageuse. La nuance est d'autant plus foncée et plus violacée que la calcination est faite à une température plus élevée. Ainsi le *caput mortuum*, dont la teinte est violette, est un produit secondaire de la fabrication de l'acide sulfurique de Saxe.

Le rouge anglais est inaltérable à l'air et sous l'influence des vapeurs sulfhydriques, lentement soluble dans les acides forts. Les alcalis sont sans action sur lui.

Employé comme couleur à l'eau ou à l'huile, il couvre assez bien. On le mélange souvent à plus ou moins de matière colorante blanche pour former des teintes dégradées très-utiles dans l'impression des papiers. Il sert encore comme poudre à polir.

Les *ocres rouges* sont des mélanges d'argile déshydratée et de peroxyde de fer anhydre. On en trouve de naturelles en Bohême et en Thuringe; mais on les prépare générale-

ment, pour les besoins des arts, par la calcination de l'ocre jaune (mélange d'argile et de sesquioxyde de fer hydraté).

Elles se vendent en masses ou en poudre fine, quelquefois en pâte; celle-ci est mêlée souvent à du chlorure de calcium qui la maintient humide.

Selon la localité où on les prépare et leur teinte plus ou moins riche, plus ou moins foncée, les ocres rouges portent différents noms, tels que :

Craie rouge, rouge de Prusse; rouge de Nuremberg, de Venise, d'Anvers; ocre de rue, terre d'Italie, terre rouge, *terra rosa,* bol d'Arménie.

Leur couleur rouge orangé est assez terne; mais elles jouissent d'une grande solidité. Leurs propriétés chimiques sont celles d'un mélange d'argile calciné et de peroxyde de fer anhydre.

L'ocre rouge est employée dans les peintures à la détrempe, à la colle, à l'huile. Elle s'imprime sur tissu, seule ou mélangée à d'autres couleurs plastiques, et se fixe par l'albumine et ses congénères.

Dans cette dernière application, on n'a à considérer que la teinte convenable et la finesse de la poudre. La couleur est aussi solide et aussi résistante aux influences extérieures qu'on peut le désirer; elle ne peut en rien agir sur les épaississants et les fixateurs employés, ni être modifiée par eux.

On obtient, par exemple, des couleurs bois en imprimant un mélange en proportions convenables d'ocres jaunes et rouges, de noir de fumée et d'outre-mer, épaissi à l'eau d'albumine.

On peut, sans inconvénient, remplacer l'albumine d'œufs par celle du sérum.

Depuis plusieurs années on emploie comme couleur à l'huile, pour enduire les objets en fer et les préserver de la rouille, un produit connu sous le nom de minium de fer. C'est un mélange brun-rougeâtre formé de peroxyde de fer et d'argile plastique. La proportion d'oxyde

de fer peut varier de 67 à 85 pour 100; tandis que dans les ocres rouges, elle ne dépasse pas 39 pour 100 et peut s'abaisser jusqu'à 2 à 3 pour 100. Il coûte moitié moins que le minium de plomb pour recouvrir une surface égale (1).

POURPRE DE CASSIUS (2).

Une solution de protochlorure d'étain donne dans les sels d'or (chlorure) un précipité brun foncé, tandis qu'un mélange de protochlorure et de bichlorure les précipite en pourpre.

La couleur du dépôt varie beaucoup, du reste, avec la proportion relative des deux sels d'étain et la concentration des liquides. Elle est tantôt rouge, tantôt violette ou brune.

Parmi les recettes assez nombreuses proposées pour la préparation du pourpre nous ne citerons que celle de Fuchs (3) :

On ajoute à une solution aqueuse de sulfate ferrique, assez de protochlorure d'étain pour faire passer la couleur jaune au vert clair, et on précipite avec ce mélange la solution de chlorure d'or. On obtient ainsi un beau dépôt pourpre. Le sel ferrique transforme en bichlorure une partie du sel d'étain.

Le pourpre de Cassius est pourpre foncé tant qu'il est

(1) Répertoire de chimie appliquée, t. II, 244.

(2) *Préparation du pourpre minéral*, par le docteur Lentin, *Annales de chimie*, [2] XXXII, 171. *Pourpre minéral*, *Annales de chimie* [1], XXXIV, 211. — *Observations sur la combinaison appelée pourpre de Cassius*, par M. Mercadieu. *Annales de chimie et de physique*, [2], XXXIV, 147. — *Sur le précipité pourpre de Cassius*, par M. Gay-Lussac. *Annales de chimie et de physique*, [2], XLIX, 396. — Pelletier, *Annales de chimie*, [1], XII, 236. — Proust, *Annales de chimie*, [1], XXVIII, 216. — Richter, *Annales de chimie* [1], LII, 37. — Dr Clarke, *Dingler's Polyt. Journ.*, V, 379. — Wynn, in *Bulletins de la Société d'encouragement*, 1818; 219. — Vitalis, in *Bulletins de la Société d'encouragement*, 1820; 216.

(3) *Journal für praktische Chemie*, V, 318.

humide et brun quand il est sec. Fraîchement préparé et avant la dessiccation, il se dissout en rouge pourpre dans l'ammoniaque et se dépose de nouveau par l'évaporation ou par l'addition d'un acide.

Beaucoup de chimistes l'ont considéré comme un mélange intime d'or métallique et d'oxyde d'étain.

D'autres pensent que l'or y est en combinaison avec de l'oxygène. Tout récemment M. Knafft (1) a démontré qu'en chauffant à 30° une solution de chlorure d'or étendue de beaucoup d'eau, avec de l'acide oxalique, on obtient l'or sous une modification rouge. D'un autre côté, le pourpre se forme par l'action de l'acide nitrique sur un alliage d'étain et d'or. La première opinion semble donc la plus probable.

Ce produit n'est utilisé que comme couleur de feu, pour la décoration du verre et de la porcelaine. Il donne aux fondants une belle teinte rose. Cependant Vitalis (2) a obtenu sur coton, avec le précipité de Cassius, des lilas très-agréables, en passant alternativement la fibre, d'abord dans une dissolution chlorhydrique d'étain, puis dans une dissolution de chlorure d'or. On pourrait aussi imprimer la solution ammoniacale et vaporiser.

PINK-COLOR ET LAQUE MINÉRALE.

Sous le nom de pink-color, les Anglais ont pendant longtemps livré une couleur rose fabriquée par un procédé secret. Elle sert à imprimer la faïence sous-couverte, et donne, par la cuisson, une couleur rouge de sang magnifique. Telle qu'elle est, elle pourrait un jour ou l'autre être employée à la coloration des tissus, au moyen des fixateurs plastiques; nous en dirons donc quelques mots :

(1) *Polytechnisches Centralblatt*, 1863, 450.
(2) Vitalis, *Manuel du teinturier*, 140.

M. Malaguti (1) a analysé ce produit et est arrivé à découvrir les conditions de sa formation. Deux échantillons ont donné à l'analyse :

	I		II
Acide stannique.....	78,31		77,80
Chaux.....	14,91		15,21
Silice.....	3,96		2,67
Alumine.....	0,95		0,91
Oxyde de chrôme....	0,52		0,50
Chromate de potasse..	0,26	Chromate de chaux.	0,26
Potasse et perte.....	0,48	Fer et perte.....	0,55

D'après ses expériences, l'acide stannique, la chaux et l'oxyde de chrôme sont les éléments essentiels de cette couleur. La silice et l'alumine peuvent rehausser la nuance, mais ne sont pas indispensables. Le pink-color est d'autant plus foncé que les doses de chaux et de chromate employés à la préparation sont plus fortes.

M. Malaguti propose les dosages suivants :

Acide stannique.....	100	
Craie.....	34	
Chromate rouge.....	3	ou 1 à 1 1/4

On peut ajouter :

Silice.....	5
Alumine.....	1

Le tout est mélangé intimement et chauffé au rouge pendant plusieurs heures dans des creusets lutés.

M. Gentele (2) oxyde 1 kilogramme d'étain grenaillé, avec de l'acide azotique. L'acide métastannique formé est mélangé avec 180 grammes bichromate dissous dans un litre d'eau, 2 kilogrammes de craie et 1 kilogramme de

(1) *Sur le Pink-color fabriqué par les Anglais et sur une coloration extraordinaire de l'acide stannique par l'oxyde de chrôme*, par M. J. Malaguti, in *Annales de chimie et de physique*, [2], LXI, 433.

(2) *Lehrbuch der Farbenfabrik*, 276.

sable quartzeux pilé; on forme une pâte homogène qui est séchée et calcinée au rouge vif dans un creuset. On broie à sec, on calcine une seconde fois avec du sel de soude, on pulvérise de nouveau et on lave.

La nuance rose tient plus probablement à la présence du sesquioxyde de chrôme qu'à celle de l'acide chromique.

En calcinant à 150° pyrométriques un mélange de 100 parties d'acide stannique et de 2 parties d'oxyde de chrôme, on obtient un beau lilas, qui résiste à la lumière, aux influences atmosphériques, aux vapeurs sulfhydriques et peut servir à l'impression des papiers peints, peut-être à celle des tissus et pour l'ornementation des faïences sous-couvertes. M. Malaguti désigne ce composé sous le nom de Laque minérale.

Comme couleurs rouges minérales qui pourràient recevoir une application, nous citerons sans entrer dans de plus grands détails :

Les chromates mercureux et mercuriques formés par double décomposition. Le chromate d'argent, le sous-chromate de plomb. (Voir l'article couleurs dérivées de l'acide chromique, *jaunes et oranges*.)

Le ferrocyanure de cuivre, le sulfate de manganèse qui va du rose couleur de chair au rose foncé, le chlorure de chrôme anhydre (lilas clair à teinte rosée).

Sous le nom de rouge de Perse, M. Gauthier-Bouchard vient de livrer au commerce un produit dont la couleur peut presque rivaliser avec celle du vermillon, et dont le prix ne dépasse pas 2 francs le kilogramme. Il se compose de chromate basique de plomb.

COULEURS JAUNES MINÉRALES.

IODURES.	SULFURES.	OXYDES.	SELS.	MÉTAUX.
Iodure de plomb Variété jaune de l'iodure de mercure.	Sulfures d'arsenic (orpiment ou trisulfure; quinti-sulfure) Sulfure de cadmium. Sulfure orange d'antimoine. Sulfure d'étain ou or mussif.	Oxyde de fer hydraté. Jaune de mars. Ocres jaunes. Massicot ou protox. de plomb. Oxyde d'urane.	Jaune de Naples ou antimoniate de plomb. Uranat. de soude et de potasse. Chromates insolub. (de plomb, de bismuth, de zinc, de baryte, de strontiane, de chaux et de potasse). Jaune de Cassel ou oxychlorure de plomb. Jaune d'antim. (mélange intime d'oxychlorures de plomb et de bismuth et d'antimoniat. de plomb).	Or. Or faux (alliage de cuivre et de zinc, de cuivre et d'étain).

Le nombre des matières colorantes jaunes, minérales, est assez considérable, comme on peut le voir par la liste précédente. Quelques-unes ne servent que dans la peinture ; d'autres, en raison de leur beauté, peuvent être appliquées sur tissu au moyen des fixateurs plastiques. Il en est, enfin, qui, grâce à leur solubilité dans certains réactifs, ou aux conditions possibles de leur formation, sont précipitées ou produites directement sur la fibre.

IODURE DE PLOMB.

$I^2Pb_{''}$.

Il se précipite par refroidissement en belles paillettes jaune d'or, brillantes et nacrées, lorsqu'on réunit des solutions chaudes de nitrate ou d'acétate de plomb, et d'iodures de potassium, de fer ou d'acide iodhydrique. Les deux sels doivent être employés en proportions atomiques comme le montre l'équation.

$$\left.\begin{matrix}2(AzO^2)\\Pb_{''}\end{matrix}\right\}O^2 + 2IK = I^2Pb_{''} + 2\left(\left.\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right\}O\right)$$

Soit, exactement, parties égales des deux composés.

L'iodure de plomb est presque insoluble dans l'eau à froid, un peu plus soluble à chaud (1235 parties eau froide et 194 eau bouillante.)

Sa teinte n'est plus aussi belle lorsqu'il est en poudre qu'à l'état cristallisé. Sa solubilité partielle dans l'eau et son prix trop élevé, ne permettent pas de l'employer avec avantage dans la peinture. Rien ne serait plus facile que de le fixer sur tissu, en mordançant, comme l'a proposé M. Bor (1), avec de l'acétate de plomb, séchant et passant en iodure de potassium acidulé avec de l'acide acétique. On peut aussi donner un bain alcalin, au carbonate de soude à 2° ou 3°, avant de plaquer en iodure.

Le tissu imprimé en iodure double de mercure et de potassium et foulardé en nitrate ou acétate de plomb, prend une teinte rouge orange qui dérive à la fois de l'iodure de mercure et de l'iodure de plomb (2).

VARIÉTÉ JAUNE DE L'IODURE DE MERCURE.

La modification jaune du bi-iodure de mercure, dont il a déjà été question, est beaucoup trop instable pour qu'on puisse songer à s'en servir.

SULFURES JAUNES D'ARSENIC.

Il existe deux sulfures jaunes d'arsenic, correspondant aux deux oxydes, As^2S^3 et As^2S^5. Ils sont tous deux solubles dans les sulfures alcalins, l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque et jouent le rôle de sulfacides assez énergiques.

Le quintisulfure n'a aucune importance pour nous. Sa formation par l'hydrogène sulfuré et l'acide arsénique est

(1) *Bulletin de la Société d'encouragement*, 1842, 224.
(2) Pelletier, *Bulletin de la Société d'encouragement;* 1827.

lente, surtout avec des solutions étendues. Sa couleur est plus pâle que celle du trisulfure, vis-à-vis duquel il n'offre aucun avantage.

On le fixe en imprimant sur tissu une solution de sulfarséniate de sodium qu'on décompose ensuite par un passage en acide chlorhydrique faible.

Le sulfarséniate se prépare lui-même économiquement par l'ébullition d'un mélange de 1 partie de soufre, 1,5 partie d'orpiment et 8 parties de cristaux de soude ; on purifie par cristallisation le produit qui se dépose par refroidissement.

Orpiment ou arsenic jaune. — Il se rencontre dans le règne minéral en masses cristallines lamelleuses, à clivage facile, plus rarement en cristaux dérivant d'un prisme rhomboïdal droit ; particulièrement en Hongrie, en Saxe, dans les mines d'Andréasberg au Hartz. La couleur varie du jaune citron au jaune orange. La poudre d'orpiment est jaune, mais prend une teinte brun-rouge sous l'influence de la chaleur. Il est facilement fusible et volatil à 700°.

Les sulfarsénites alcalins sont représentés par la formule :

$$\left.\begin{matrix} As_{m} \\ M^{3} \end{matrix}\right\} S^{3}$$

Ils sont fusibles et donnent avec les acides un précipité jaune de trisulfure.

On prépare l'orpiment :

1° Par la combinaison de 2 atomes d'arsenic avec 3 atomes de soufre ;

2° En chauffant un mélange d'acide arsénieux et de soufre et en sublimant le produit de la réaction. Il est alors mélangé à de l'acide arsénieux non décomposé ;

3° Par l'union du soufre et du réalgar ;

4° A l'état hydraté, par la précipitation de l'acide arsénieux additionné d'acide chlorhydrique, par un courant d'hydrogène sulfuré ; ou par la décomposition d'une solution de

sulfarsénite de soude sous l'influence d'un acide. M. Braconnot (1) a fixé le premier ce corps sur fibres textiles.

Pour atteindre ce but, on dissout dans l'ammoniaque le sulfure d'arsenic obtenu par précipitation, on imprègne les tissus de cette solution et on expose à l'air. A mesure que l'ammoniaque s'évapore, le sulfure se sépare et adhère à la fibre, qu'il teint en beau jaune d'or brillant, inaltérable à la lumière et aux émanations sulfhydriques.

Le trisulfure hydraté nécessaire pour la préparation de cette couleur, s'obtient par la fusion d'un mélange de soufre, d'acide arsénieux et de carbonate de potasse; la masse est reprise par l'eau et le liquide précipité par l'acide sulfurique étendu. Il ne reste plus qu'à dissoudre dans l'ammoniaque caustique, après lavage. Cette dissolution peut aussi s'imprimer après avoir été épaissie à la gomme adragante.

10. Échantillon de sulfure d'arsenic.

Le jaune d'arsenic se distingue des autres couleurs analogues par sa complète volatilité. Cette propriété peut aussi servir à faire reconnaître des mélanges étrangers qui resteraient comme résidu. Le produit dissous dans l'acide chlorhydrique bouillant, additionné de chlorate de potasse, donne une liqueur propre à l'essai par l'appareil de Marsh. Sur tissu, on peut mettre à profit, pour distinguer ce genre de

(1) Braconnot (H.), *Annales de chimie et de physique*, [2], t. XII, 398.

teinture, la solubilité dans l'ammoniaque et la décoloration dans ce véhicule.

SULFURE DE CADMIUM. JAUNE DE CADMIUM.

SCd_{II}.

Le sulfure naturel est cristallisé en prismes à six pans ; il ne reçoit pas d'applications. Les sels de cadmium donnent par l'hydrogène sulfuré un précipité jaune clair, d'une nuance riche et solide, résistant à l'air et à la lumière. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud et dans l'acide nitrique, insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu et dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Le jaune de cadmium devient plus foncé par la chaleur. Il sert dans la peinture fine à l'huile. Le jaune métis est un mélange intime de sulfure de cadmium et de sulfate de baryum, obtenu en précipitant le sulfate du cadmium par du sulfure de baryum.

Le prix relativement élevé du jaune de cadmium provoque des falsifications par mélange d'autres couleurs jaunes. La présence du chromate de plomb est immédiatement révélée par la coloration brune qu'il prend par l'hydrogène sulfuré.

M. Lassaigne (1) a proposé l'emploi du sulfure de cadmium sur soie. A cet effet on immerge la fibre pendant 15 à 20 minutes dans un bain de chlorure de cadmium, chauffé à 50°, puis on passe en solution étendue et froide de sulfure de potassium.

L'application sur tissus de coton peut se faire d'après les mêmes principes. Le jaune de cadmium en poudre se prête aussi à la fixation comme couleur albumine.

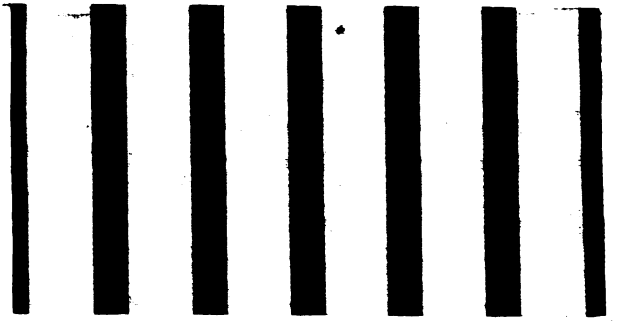
Cette teinture résiste bien aux acides affaiblis et aux solutions alcalines.

On la reconnaît, le plus rapidement, en incinérant le tissu et en dissolvant la cendre dans quelques gouttes d'acide nitrique ; ce liquide étendu d'eau, donnera par l'hydrogène

(1) Lassaigne, *Teinture de la soie en jaune doré. Annales de chimie et de physique*, [2], XLV, 433.

sulfuré un précipité jaune, insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

11. Échantillon de sulfure de cadmium.



SULFURE ORANGE D'ANTIMOINE.

$Sb^2S^3 + H^2O$

Le trisulfure hydraté orange peut être formé sur tissu en imprimant un sel d'antimoine, l'émétique, par exemple, et en exposant au gaz sulfhydrique ; on obtient, d'une manière plus pratique, un orange de nuance analogue en décomposant, par l'acide chlorhydrique étendu et en présence de la fibre, le sulfoantimoniate de sodium.

12. Échantillon d'orange d'antimoine.

Si, au sortir du bain acide, on manœuvre les pièces

dans une solution chaude (86 à 90°) de sulfate de cuivre, la teinte vire à l'olive verdâtre par suite de la production d'une certaine quantité de sulfure de cuivre ; par un passage en acétate de plomb on produit du brun (1).

Les caractères suivants permettent de reconnaître l'orange d'antimoine fixé sur étoffe :

1° Décoloration par le sulfhydrate d'ammoniaque ;

2° Dégagement d'hydrogène sulfuré sensible au papier imbibé d'acétate de plomb, par l'acide chlorhydrique.

3° Cette solution chlorhydrique donne à l'appareil de Marsh des taches d'antimoine.

BISULFURE D'ÉTAIN. OR MUSSIF.

$\dot{S}n\dot{S}^2$.

Le bisulfure d'étain hydraté obtenu par précipitation d'un sel stannique, par l'hydrogène sulfuré, a une nuance jaune trop pâle pour pouvoir servir comme couleur.

Le bisulfure anhydre cristallisé en petites paillettes brillantes d'un jaune d'or métallique, doit être applicable par l'albumine. Cependant la pulvérisation nécessaire lui fait perdre une partie de ses qualités.

On l'obtient par voie sèche en chauffant un mélange de soufre, d'étain en poudre et de sel ammoniac. Quelquefois on amalgame préalablement l'étain afin de mieux pouvoir le diviser. On prend 12 parties d'étain, 3 à 6 parties de mercure, 7 parties de soufre et 3 à 6 parties sel ammoniac. Ce dernier, en se volatilisant, semble favoriser la cristallisation du sulfure.

Si l'on chauffe du soufre avec du protoxyde ou du bioxyde d'étain, il se forme également de l'or mussif. Celui-ci est décomposable à une température élevée en soufre et protosulfure. Le grillage à l'air le convertit en acide stannique avec dégagement d'acide sulfureux. L'acide azotique l'at-

(1) Persoz, *Impression des tissus*, t. III, p. 149.

taque. Il est soluble dans les lessives bouillantes d'alcalis caustiques ou carbonatés.

HYDRATE DE PEROXYDE DE FER.

$$\left.\begin{matrix}(Fe^2)_{VI}\\ H^6\end{matrix}\right\} O^6$$

Il n'est pas employé seul, comme couleur. En mélange intime avec des matières blanches (argile, alumine ou sulfate de chaux), il constitue les produits connus sous les noms d'ocres jaunes et de jaune de mars. On le fixe et on le forme directement sur étoffes ou fibres textiles, par voie chimique; ce qui donne les nuances aventurine, rouille, chamois, nankin.

Le peroxyde de fer hydraté est facilement soluble dans les acides, insoluble dans les alcalis et les carbonates alcalins, ainsi que dans l'ammoniaque. Il est inaltérable à l'air, noircit par les sulfures alcalins, et passe au bleu sous l'influence de l'acide ferrocyanhydrique. Ces caractères peuvent être mis à profit pour reconnaître sa présence sur tissu. Ajoutons qu'une fibre colorée par ce corps, laisse une cendre rouille.

Dans la teinture et l'impression des toiles peintes, il n'intervient pas toujours par sa nuance propre; mais aussi par celles qu'il peut prendre, en s'unissant, comme mordant, à diverses matières colorantes organiques (alizarine, purpurine, quercétine, hématine, etc., etc.). Nous ferons une étude spéciale de cette utile et importante application à propos de chaque matière colorante.

Pour le moment nous n'envisagerons que les conditions de formation de l'hydrate ferrique. Elles sont les mêmes sur tissu que dans les expériences de laboratoire; car la fibre ne sert ici que de récipient et ne joue aucun rôle dans le phénomène principal.

La méthode choisie pour opérer la séparation de l'hydrate de peroxyde de fer n'est pas indifférente pour la nuance et

la fixité de la couleur ; elle doit nécessairement influer sur l'état moléculaire du précipité, et par conséquent aussi sur son adhérence.

La fixation peut se faire sur soie, coton, chanvre et lin. Avec la laine douée d'un pouvoir réducteur très-marqué, les nuances sont toujours ternes et peu solides (1).

Les préparations solubles de fer dont dispose le fabricant pour arriver à ce but, sont les sels de fer au maximum ou sels ferriques (sulfate, perchlorure, nitrate, nitro-sulfate, acétates neutre ou basique), et les sels ferreux (sels au minimum).

Parmi les premiers, les uns exigent l'intervention d'un corps saturant, pour que la précipitation puisse avoir lieu (sulfate, nitrate, perchlorure neutres). D'autres, en raison de leur nature basique, peuvent céder à la fibre une partie de leur excès de fer ; ou bien sont susceptibles de se décomposer en acide volatil et en peroxyde hydraté (acétate).

Quand il s'agit d'impression, les sels au maximum doivent être bannis, parce qu'ils ont une grande tendance à coaguler les épaississants. Il n'en est pas de même pour la teinture. L'acétate ferrique est trop altérable pour servir dans ce cas. On emploie, avec avantage, une préparation connue sous les noms de rouille ou nitrosulfate de fer.

Elle s'obtient par la réaction de l'acide nitrique sur le sulfate ferreux. M. Persoz indique les proportions suivantes :

A 10 kilogrammes d'acide nitrique contenus dans une bonbonne, on ajoute peu à peu 30 kilogrammes de vitriol vert. On obtient ainsi, après six jours de réaction, un liquide marquant 56 à 57° Baumé, qui doit être étendu pour l'usage. M. Raymond oxyde 8 kilogrammes de vitriol par 2 kilogrammes d'acide nitrique. Pour former un mélange de sulfate et de nitrate neutres, sur 834 parties de vitriol vert, il faudrait au moins 360 parties d'acide nitrique ordinaire. Il est donc évident qu'avec les procédés précé-

(1) Persoz, *Traité de l'impression des tissus*, t. III, 131.

dents, il se forme un sel basique. Lorsque la fibre est imprégnée de cette liqueur, plus ou moins concentrée suivant la teinte désirée, il ne reste plus qu'à déplacer l'oxyde de fer par un passage dans un bain saturant de carbonate de soude, de soude caustique, ou d'un mélange des deux.

On ajoute quelquefois de la craie ou de la chaux afin de prévenir les taches que les dépôts d'oxyde formeraient sur le tissu. Les sels ferreux exigent à la fois le déplacement de l'oxyde et une oxydation consécutive. Cette dernière se produit déjà en grande partie à l'air, lorsque l'hydrate ou le carbonate ferreux sont formés ; mais pour avoir de belles nuances, franches et dépouillées de toute apparence grisâtre, il convient de la terminer par un passage dans un bain de chlorure décolorant. Ainsi MM. Steinbach-Koechlin obtiennent de très-belles couleurs nankin sur calicot, en imprimant du sulfate de fer, passant ensuite en carbonate de soude et enfin en chlore.

L'acétate ferreux est d'un usage très-commode, parce que, par la simple exposition du tissu dans une chambre chaude et humide, l'acide acétique se dégage peu à peu, en même temps que le protoxyde absorbe l'oxygène. On achève la saturation par l'action du silicate de soude, ou de la craie, et au besoin, on donne un chlorage.

La fixation à la bouse, si usitée pour les mordants destinés à la teinture en garance, doit être rejetée, parce que l'oxyde de fer attirerait la matière colorante du bain de bouse et sa nuance serait ternie.

L'acétate ferreux peut se préparer en attaquant le fer par l'acide acétique. A cet effet, on laisse séjourner du vinaigre à 2° Baumé, dans un tonneau, avec de vieille ferraille. De temps en temps on soutire le liquide pour le reverser par le haut, jusqu'à ce que le produit marque 7° Baumé, mais on préfère l'acétate préparé par double décomposition opérée entre le sulfate de fer et l'acétate de plomb, parce qu'il est plus désoxydé et coagule moins les gommes.

On obtient un mordant nankin en prenant 2 kilogrammes de vitriol vert, 1,500 grammes d'acétate de plomb et 2 kilogrammes d'eau.

Ces proportions laissent du sulfate de fer non décomposé, dont l'oxyde devra être précipité par le bain de silicate.

L'acétate de fer doit être conservé à l'abri de l'air, à cause de la facilité avec laquelle il s'altère en déposant un acétate ferrique basique. En effet, lorsqu'il est trop oxydé, il ne se fixe plus que très-imparfaitement sur la toile.

Le pyrolignite de fer préparé par l'action de l'acide pyroligneux brut sur le fer, ou par le pyrolignite de plomb, s'oxyde moins rapidement, en raison des produits goudronneux ou empyreumatiques qu'il renferme, mais il convient mieux pour la fixation du fer comme mordant que pour le nankin, dont il altérerait la pureté de ton.

En imprimant un mélange d'acétates ferreux et de plomb, passant en lait de chaux et en chlorure de chaux, on forme une nuance brune, due à l'intervention de l'oxyde puce de plomb (1).

MM. Ed. Schwartz (2) et H. Schlumberger (3) ont appelé l'attention des industriels sur l'affaiblissement que peut éprouver la fibre cotonneuse lorsqu'on l'imprègne d'une dissolution métallique au premier degré, et qu'on précipite l'oxyde pour le transformer en peroxyde, soit par le chlore, soit par une longue exposition à l'air.

Il résulte des expériences de M. H. Schlumberger : que l'affaiblissement du tissu ne provient pas de ce que celui-ci cède ou enlève de l'oxygène à l'oxyde de fer; car il n'a lieu que lorsque les circonstances extérieures sont les plus favorables pour fournir de l'oxygène aux mordants ferreux. Cette altération est d'autant plus profonde, que l'oxydation s'est opérée dans un plus court espace de temps. Quand au con-

(1) Persoz, *Traité de l'impression des tissus*, t. III, 130.
(2) *Bulletins de la Société industrielle*, t. I, p. 198.
(3) *Ibid.*, t. XIII, p. 422 et suivantes.

traire elle est très-lente, l'altération de la toile est généralement plus faible. Aussi le pyrolignite donne-t-il, sous ce rapport, de meilleurs résultats que l'acétate.

Cet effet ne se produit du reste qu'avec des préparations de fer très-concentrées.

Dans l'impression des couleurs nankins et chamois, il y a aussi à considérer d'une manière toute spéciale la nature de l'épaississant.

A circonstances égales l'amidon fixe plus d'oxyde de fer que la gomme d'amidon, et celle-ci plus que la gomme sénégal, qui a la propriété de se combiner avec une partie de l'oxyde de fer du mordant, combinaison qui se détache pendant le dégorgeage. L'état de viscosité du mordant épaissi, n'a pas une moindre influence. Il importe essentiellement de donner à chaque couleur le degré de viscosité nécessaire et convenable à chaque genre de dessin et d'impression, ce que la pratique seule peut enseigner.

Pour les fonds unis, nankin et chamois, on réalise des dessins blancs par enlevages ou réserves. L'enlevage se fait sur le mordant avant la fixation complète, en imprimant une préparation à base d'acides oxalique et tartrique ; ou, après le passage au bain saturant, dans ce cas il est bon de faire intervenir à côté des acides végétaux un corps réducteur tel que le protochlorure d'étain, qui favorise par là la dissolution du fer.

Pour réserver, il suffit d'imprimer une solution concentrée d'arséniate de potasse neutre, épaissie en partie à la terre de pipe, avec addition de savon. Le sel alcalin et le savon précipitent le fer avant qu'il n'ait pu pénétrer la fibre; en même temps la terre de pipe s'oppose mécaniquement à cette pénétration. On arrive au même résultat par l'emploi d'une réserve à l'acide citrique. Ces corps empêchent la précipitation de l'hydrate ferrique, aux places où ils sont appliqués.

Jaune de Mars. — C'est un mélange intime d'hydrate de

peroxyde de fer formé par l'oxydation à l'air du protoxyde hydraté, et d'une matière blanche (alumine ou sulfate de chaux). A cet effet il suffit de précipiter le sulfate ferreux par la chaux éteinte ; ou un mélange de parties égales de sulfate ferreux et d'alun, par la potasse. Les précipités bien lavés sont exposés à l'air.

Par une calcination ménagée, opérée dans des conditions différentes, on transforme le jaune de Mars en violet, en rouge, et en orange de Mars ; ces couleurs servent dans la peinture fine.

Ocres jaunes. — Elles peuvent se diviser en deux catégories. Les unes sont des mélanges intimes d'hydrate ferrique et d'argile plastique, les autres de calcaire et d'hydrate ferrique. Les premières ont plus d'importance que les secondes, elles couvrent mieux, sont plus grasses, leur teinte est plus franchement jaune et elles donnent par la calcination les diverses sortes d'ocres rouges ; tandis que les secondes ont une couleur brunâtre ou orangée, et se changent sous l'influence de la chaleur en des produits rouge-brun peu estimés.

Les plus belles ocres argileuses se trouvent en Saxe, près d'Iéna et de Nuremberg, et en France, dans les départements de l'Yonne, du Cher et de la Nièvre.

Elles se purifient par lévigation ou par des appareils ventilateurs, et servent dans la peinture en détrempe, à la colle, à l'huile et dans l'impression des tissus (couleurs à l'albumine) soit seules, soit en mélange avec d'autres matières colorées. Elles emploient en moyenne 30 pour 100 de leur poids d'huile pour former pâte.

MASSICOT OU PROTOXYDE DE PLOMB.

PbO

Le protoxyde de plomb en poudre présente une teinte jaune clair, de peu d'intensité et de pureté. Le produit le

plus beau s'obtient par la décomposition de la céruse sous l'influence de la chaleur.

Nous n'avons rien d'intéressant à dire de ce corps, en tant qu'il s'agit d'application comme matières colorantes.

OXYDE D'URANE.

U^2O^3,H^2O.

L'hydrate d'oxyde d'urane se présente sous forme d'une poudre jaune-citron ou jaune-orange, inaltérable à l'air. A 300° il perd de l'eau et se convertit en oxyde anhydre rouge-brique ; puis à une température plus élevée en oxyde intermédiaire vert. Il est soluble en jaune dans les acides.

Pour le préparer, M. Malaguti (1) prescrit d'évaporer, à une température voisine de l'albumine, une solution de nitrate d'urane dans l'alcool absolu. A un certain moment il s'établit une réaction vive entre l'acide azotique du sel et l'alcool. La masse précipitée et lavée constitue l'oxyde hydraté.

Les applications sont nulles jusqu'à présent; cependant M. Francis Davis (2) a proposé l'emploi de l'oxyde d'urane comme mordant. A cet effet on dissout l'oxyde jaune dans le carbonate d'ammoniaque, le bicarbonate de soude ou de potasse, et on sursature par l'acide acétiqne. Sous l'influence de la chaleur, tout l'oxyde se précipite, et, s'il y a un tissu en présence, il se fixe sur la fibre.

Ce mordant donne, avec le cuba et la graine de Perse, des couleurs rouge clair ou brun marron assez solides, avec la gaude et le quercitron du jaune ou du brun, avec la noix de galle du brun.

JAUNE D'URANE OU URANATE DE SOUDE (2).

Le jaune d'urane est tantôt de l'uranate acide de soude

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, XVI, 851.
(2) *Transactions of the Society of arts* et *Dingler's Polyt. Journ.*, t. XL, 152.

avec 10 pour 100 d'eau, comme celui qui se fabrique à Joachimsthal, tantôt de l'uranate acide de potasse; on le prépare à Joachimsthal d'après le procédé imaginé par M. Patera (1).

Le minerai d'urane (oxyde intermédiaire d'urane) est pulvérisé dans des mortiers, et passé au tamis de soie, ce qui occasionne une perte de 2,3 pour 100. On mélange avec 14 pour 100 de chaux éteinte, ou de calcaire finement broyé, et on chauffe au rouge dans un four à réverbère. Le produit de cette calcination est traité par masses de 50 livres dans des cuves en bois, par de l'acide sulfurique étendu, additionné d'un peu d'acide azotique. Pour un demi-quintal de minerai, contenant 45 pour 100 d'oxyde uranoso-uranique, on prend 22 livres d'acide sulfurique concentré, en utilisant pour l'attaque la chaleur produite par le mélange avec l'eau. Le liquide soutiré, après agitation et dépôt, est d'un beau vert; on le sursature par la soude carbonatée, l'oxyde d'urane se précipite d'abord avec les autres oxydes métalliques, puis il se redissout sous forme de carbonate d'urane et de soude. En neutralisant par de l'acide sulfurique et en portant à l'ébullition dans une chaudière en cuivre, le jaune d'urane se sépare sous forme d'une poudre assez dense; il ne reste plus qu'à filtrer, laver, sécher et broyer.

M. E. Wysocky a modifié cette méthode de la manière suivante : Le minerai, broyé, est grillé dans un four à réverbère, pour volatiliser l'arsenic et le soufre et suroxyder l'urane. Après quoi il est calciné avec du carbonate de soude, et un peu d'azotate de soude. Il se forme des vanadate, molybdate, tungstate, arséniate de soude solubles. L'urane reste avec les autres oxydes à l'état d'uranate insoluble. On traite la masse par de l'acide sulfurique et un peu d'acide nitrique et on précipite par un excès de carbonate de soude. L'urane est maintenu en dissolution (carbonate double) et le jaune

(1) *Dingler's Polytech. Journ.*, t. CXXXII, 39 et CLV, 305, et *Sitzungsberichte der kaiser. kön. Akadem. der Wissensch. in Wien*, XI, 452.

se forme par la saturation du liquide par la soude caustique.

On peut, dans toutes ces opérations, remplacer la soude par de la potasse.

Le jaune d'urane sert dans la coloration du verre et des poteries.

JAUNE DE NAPLES OU ANTIMONIATE DE PLOMB.

Sb^2O^5,PbO.

C'est une couleur jaune assez brillante, belle et solide.

Elle se prépare :

1° En calcinant pendant trois heures, au rouge, dans un creuset, un mélange de 6 parties de blanc de plomb, 1 partie d'antimoine diaphorétique ou biantimoniate de potasse, $\frac{1}{2}$ partie sel ammoniac et $\frac{1}{4}$ d'alun ; on arrive à une plus belle nuance en doublant la dose du composé antimonique et du sel ammoniac. On peut remplacer le carbonate de plomb par la litharge.

2° Par la méthode de Brunner. Un mélange intime de 1 partie d'émétique pur, 2 parties de nitrate de plomb exempt de fer et de cuivre, et 4 parties sel marin est calciné doucement pendant deux heures dans un creuset de Hesse, jusqu'à ce que la masse entre en fusion. Après refroidissement on trouve deux couches, l'une supérieure formée de sel marin, l'autre inférieure est broyée et lavée à l'eau, pour enlever le chlorure de sodium. La couleur varie suivant la température employée, mais est toujours belle.

Ce produit ne peut rivaliser avec les jaunes de chrôme, mais on l'emploie pour la peinture à l'huile en raison de sa solidité. Il paraît que c'est en Italie que cette couleur fut fabriquée primitivement, et pendant longtemps elle fut retirée exclusivement de ce pays sous la dénomination de *Giallolino*. Son ton riche peut en quelque sorte justifier la dénomination de *Jaune brillant* sous laquelle on la débitait à Paris (1).

(1) Ch. Brunner, *Notice sur le jaune de Naples*, in *Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse*, t. X, p. 23 et suivantes.

JAUNE MINÉRAL. JAUNE DE PARIS, DE TURNER, DE CASSEL, DE VÉRONE. OXYCHLORURE DE PLOMB.

$$PbCl^2 + 7PbO.$$

C'est une substance à cassure lamelleuse, cristalline, d'un jaune assez riche, servant dans la peinture.

Il est soluble dans la potasse. L'acide nitrique lui enlève l'oxyde et le transforme en chlorure. Il se prépare par les procédés suivants :

1° En fondant dix parties d'oxyde de plomb pur et une partie de sel ammoniac.

Il se forme du chlorure de plomb qui reste uni à une partie de l'oxyde ; l'azote se dégage et l'hydrogène réduit une partie de la litharge.

2° Turner fait digérer du massicot avec la moitié de son poids de sel marin réduit en bouillie avec de l'eau. L'oxyde de plomb se change en une poudre blanche, tandis qu'il se produit de la soude caustique.

On décante, on lave et on sèche. Le résidu est fondu pour le déshydrater et développer le jaune.

Il existe encore d'autres oxychlorures renfermant moins d'oxyde et dont la teinte jaune est trop pâle, ou qui même sont incolores ; ils correspondent aux formules :

$$PbCl^2 + PbO,PbCl^2 + 2PbO,PbCl^2 + 3PbO.$$

JAUNE D'ANTIMOINE.

Cette couleur d'un beau jaune solide, employée dans la peinture fine, résulte du mélange intime de l'antimoniate de plomb avec les oxychlorures de plomb et de bismuth.

Pour la préparer on fond ensemble 30 parties de bismuth, 240 parties de sulfure d'antimoine, et 640 parties d'azotate de potasse, tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes. Le produit versé dans l'eau est lavé. Il reste de l'antimoniate de

bismuth. Une partie de celui-ci est broyée avec 8 parties de sel ammoniac et 128 parties de litharge. Après la fusion la masse est coulée sur une plaque de fer.

COULEURS DÉRIVÉES DE L'ACIDE CHROMIQUE.

L'acide chromique (CrO^3) à l'état de liberté ne peut être utilisé comme couleur, bien que sa nuance soit d'un assez beau rouge vif virant au cramoisi. Il est en effet très-soluble dans l'eau et doué de propriétés oxydantes si énergiques, que le contact seul avec des matières organiques suffit pour le ramener à l'état d'oxyde de chrôme.

Mais il forme avec la plupart des bases métalliques des combinaisons salines insolubles, douées de couleurs variant du jaune citron clair au jaune orangé, à l'orange et même au rouge vermillon. Quelques-uns de ces produits sont utilisés avec avantage dans la peinture et l'impression des tissus et des papiers.

Lorsqu'on verse une solution saturée à froid de bichromate de potasse dans une fois et demie son volume d'acide sulfurique, il se dépose par le refroidissement de longues et belles aiguilles rouges d'acide chromique. Celles-ci égouttées sur un entonnoir bouché avec de l'amiante, puis sur des briques absorbantes, contiennent encore une certaine proportion d'acide sulfurique adhérent. Purifié par cristallisation dans l'eau, l'acide chromique donne des masses cristallines mamelonnées de couleur rouge-brun foncé. L'acide chromique n'est utilisé qu'en raison de ses propriétés oxydantes et dans ce cas il suffit de le préparer en solutions plus ou moins concentrées. Schrötter laisse digérer une partie de chromate de plomb en poudre fine avec 2 parties d'acide sulfurique concentré, pendant vingt-quatre heures, à une douce température, il ajoute de l'eau, décante et concentre le liquide à 1,55 de densité ; tout l'acide se sépare alors par le refroidissement. En décomposant le chromate de baryte par

une proportion exactement équivalente d'acide sulfurique, on obtient immédiatement une solution d'acide chromique pur, qu'il suffit de concentrer au degré voulu.

L'acide chromique libre est employé dans les laboratoires comme un oxydant puissant, capable de produire des réactions intéressantes. Quelques-unes d'entre elles ont passé dans le domaine de la pratique, grâce à ce progrès incessant qui tend à élargir le champ de la science, en lui faisant empiéter sur celui des applications utiles. C'est ainsi qu'il intervient dans les enlevages sur fonds bleu cuvé, dans la fabrication de l'aldéhyde devenue génératrice du vert d'aniline, etc., etc.

L'acide chromique se rapproche par sa constitution de l'acide sulfurique ; il forme comme lui des sels neutres CrO^4M^2 correspondant à SO^4M^2 et des sels acides CrO^4M^2, CrO^3 correspondant aux sulfates acides anhydres SO^4M^2,SO^3.

La couleur des chromates varie du jaune, au jaune orangé, à l'orange et peut aller jusqu'au rouge minium. Ils se reconnaissent facilement à la manière dont ils se comportent sous l'influence des agents réducteurs, tels que l'acide sulfureux, un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, l'acide chlorhydrique seul à l'ébullition, l'hydrogène sulfuré. Il se forme alors de l'oxyde vert de chrôme, tandis que la base combinée primitivement à l'acide chromique se retrouve dans la solution, en mélange avec l'oxyde de chrôme.

Les chromates sont généralement insolubles à l'exception de ceux des métaux alcalins, de calcium et de strontium.

Pour déterminer la richesse d'un produit commercial, un des procédés les plus expéditifs consiste à faire bouillir un poids connu du chromate avec un excès d'acide chlorhydrique et à doser par une des méthodes connues le chlore devenu libre, d'après l'équation

$$2CrO^3 + 12ClH = Cl^6(Cr^2)_{VI} + Cl^6 + 6H^2O.$$

Le minerai de chrôme le plus riche et qui est uniquement

exploité représente un composé analogue à l'oxyde de fer magnétique

$$Fe^3O^4 = \left.\begin{matrix}(Fe^2)^{VI}\\ Fe_{\prime\prime}\end{matrix}\right\} O^4$$

dans lequel le ferricum $(Fe^2)^{VI}$ serait remplacé par $(Cr^2)^{VI}$. La composition de ce minerai connu sous le nom de *fer chromé* ou chromaté (*chromeisenstein*) est donc représentée par la formule

$$\left.\begin{matrix}(Cr^2)^{VI}\\ Fe^{V}\end{matrix}\right\} O^4$$

Ajoutons cependant qu'une partie du fer peut être remplacée par du magnésium.

On trouve le fer chromé sous forme de nodules amorphes, dans la serpentine (Fréjus, département du Var, Baltimore, Pensylvanie, Sibérie) (1). Quelques échantillons cristallisés trouvés à Baltimore indiquent que la forme primitive est un octaèdre régulier et que par conséquent le corps est isomorphe avec l'oxyde de fer magnétique.

Le fer chromé est infusible au chalumeau, il raye le verre et possède un éclat demi-métallique ; sa densité est égale à 4,3.

Chauffé sous une influence oxydante, à une température élevée et en présence d'une base salifiable puissante, il se change en un chromate et en peroxyde de fer ; et si cette base est la potasse, la soude ou la chaux, le chromate formé se séparera facilement du peroxyde de fer insoluble, par un simple lessivage à l'eau.

C'est sur ces principes que sont fondés tous les procédés de traitement qui ne varient que par la nature des corps-oxy-

(1) A. W. Hoffmann, *Rapport du jury international de* 1862, p. 72. — Jacquelain, *Bulletins de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale*, 1851, p. 585, et *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XXV. — Dingler, *Polytechnisches Journal*, XXVII, 44.

dants, et par celle de la base employée. Primitivement on chauffait au rouge vif, dans des creusets, un mélange intime de deux parties de minerai en poudre fine et d'une partie de salpêtre (Vauquelin). La masse refroidie était ensuite épuisée par l'eau et le liquide jaune neutralisé ; par de l'acide nitrique, elle donnait des cristaux de bichromate de potasse. Cette méthode dispendieuse a été avantageusement modifiée. Ainsi on a peu à peu remplacé le salpêtre par du carbonate de potasse, et on détermine l'oxydation par le concours de l'air, en chauffant dans des fours à réverbère convenablement disposés. Le perfectionnement le plus important consiste dans la substitution de la chaux à la potasse. Non-seulement on économise l'alcali, mais la masse ne fond plus, et le minerai n'a plus de tendance à se réunir au fond du sel alcalin liquéfié, et à se soustraire ainsi à l'oxydation par l'air. MM. Stromeyer de Norway en Angleterre et Jacquelain en France se sont occupés de cette question (1). Le procédé primitif de M. Jacquelain consistait à faire un mélange intime de 100 kilogrammes de minerai très-fin et de 50 kilogrammes de carbonate de chaux et à le calciner pendant dix heures dans un four à réverbère. On traite par l'eau, on précipite la moitié de la chaux par l'acide sulfurique et l'autre par du carbonate de potasse. Ce chimiste est parvenu plus tard à diminuer de moitié la durée du grillage, tout en faisant usage d'un minerai en poudre plus grossière, en associant le carbonate de potasse à la craie et en effectuant le grillage dans des cornues, avec courant d'air pur.

Le minerai est chauffé au rouge et refroidi brusquement dans l'eau ; il devient ainsi plus friable. Il est ensuite bocardé, puis broyé à l'eau avec des meules en silex ou en fonte, et empâté avec du carbonate de potasse. On incorpore de la craie et on frite à 500°. La masse desséchée est intro-

(1) Jacquelain, *Bulletin de la Société d'encouragement*, 1847, p. 689, et 1851, p. 585. — Hofmann, *Rapport du jury international de l'exposition*, 1862, p. 73.

duite dans des cornues verticales en terre avec tête en fonte pourvue d'orifices pour l'accès de l'air. Le haut de la cornue communique avec une cheminée à registre. On écrase le produit de cette calcination, pour le traiter méthodiquement par l'eau. La solution de chromate de potasse est débarrassée de la chaux qu'elle peut renfermer par une addition de carbonate de potasse; enfin on sature par l'acide sulfurique la moitié de la potasse pour transformer le sel neutre en sel acide.

M. Booth de Philadelphie réduit préalablement le fer à l'état métallique, en calcinant le minerai avec du charbon. Le fer réduit est dissous dans l'acide sulfurique étendu, ce qui donne du sulfate de fer vénal; enfin le résidu est calciné avec un mélange de chaux et de carbonate de potasse, sous l'influence d'un courant d'air. Il en résulte que l'action de l'oxygène se portant uniquement sur l'oxyde de chrôme, la transformation en chromate marche plus rapidement.

M. Tilghmann forme une pâte épaisse avec de l'eau, le minerai et deux fois son poids de chaux. Il la façonne en petites boulettes qui après dessiccation sont fortement chauffées avec du chlorure de potassium ou de sodium, dans une cornue cylindrique et verticale, à travers laquelle il fait passer un courant d'air et un courant de vapeur d'eau.

L'équation suivante résume la réaction.

$$Cr^2O^3 + 4ClK + 2H^2O + 3O = 2CrO^4K^2 + 4ClH.$$

D'après le même, on peut aussi former du chromate, en calcinant du feldspath avec de la chaux et du fer chromé, dans un four à réverbère.

BICHROMATE DE POTASSIUM.

$$CrO^4K^2,CrO^3.$$

C'est le chromate le plus important, et par l'intermédiaire duquel on obtient presque tous les autres.

Nous venons de voir par quelles méthodes on le prépare. Il cristallise en prismes volumineux ou en tables à quatre pans, sans eau de constitution, de couleur rouge orange. Dix parties d'eau à 18°,7 en dissolvent une partie. Il est insoluble dans l'alcool.

Il fond au-dessous du rouge. Un tissu de coton imprégné d'une solution de bichromate n'est pas modifié tant qu'il reste dans l'obscurité, mais sous l'influence de la lumière solaire la matière organique de la fibre réagissant sur l'acide chromique en excès, le réduit à l'état d'oxyde brun CrO^2. Ce fait peut être utilisé pour obtenir des épreuves photographiques sur tissus. Il suffit en effet de sensibiliser le tissu avec du bichromate, d'y appliquer une plaque en verre négative et d'exposer à la lumière. L'oxyde de chrôme ainsi fixé peut servir à son tour de mordant dans un bain de teinture, tel que la garance.

Les applications les plus intéressantes du bichromate de potassium sont : La préparation des jaunes et oranges de chrôme (chromates insolubles obtenus par double échange); les enlevages jaunes sur rouge turc (M. Kœchlin Schouch); les enlevages sur le bleu cuvé, la teinture et l'impression des tissus en jaune et orange de chrôme ; la teinture en noir de campêche, en brun de cachou ; l'oxydation du bleu vapeur ; le blanchiment de l'huile de palme et autres corps gras ; la décoloration de l'acide acétique ; la préparation du vert Guignet, du violet d'aniline, de l'aldéhyde.

CHROMATE NEUTRE DE POTASSIUM.

CrO^4K^2.

Ce sel cristallise en prismes jaunes anhydres, isomorphes avec le sulfate neutre de potassium. Il est beaucoup plus soluble que le bichromate. 100 parties d'eau à 15° en dissolvent $48\,^1/_3$; à l'ébullition, il se dissout dans $1\,^2/_3$ partie d'eau. L'alcool n'a pas d'action sur lui.

Son pouvoir colorant est très-intense, car il suffit d'une partie de ce corps pour donner une teinte sensible à 40 000 parties d'eau.

Sous l'influence de la chaleur, il prend, sans se décomposer, une teinte orange qui repasse au jaune par le refroidissement. Sa saveur est désagréable et amère; sa réaction est alcaline. De même que le bichromate, il est vénéneux.

On le prépare, soit en saturant le bichromate en solution par du carbonate de potassium et en concentrant jusqu'à cristallisation, soit en évaporant le liquide qui provient du lavage de la masse calcinée, obtenue dans le traitement du minerai de chrôme. Le produit commercial renferme souvent du sulfate de potassium.

CHROMATE DOUBLE DE POTASSIUM ET D'AMMONIUM.

$CrO^4(KAzH^4)$.

M. E. Kopp (1) a décrit un chromate double potassico-ammonique qu'il prépare en ajoutant un excès d'ammoniaque caustique à du bichromate pur et en chauffant le mélange au bain-marie jusqu'à dissolution complète. Par le refroidissement le sel double cristallise en abondance et à l'état de pureté. Il forme de longues aiguilles minces et transparentes d'un jaune de soufre clair.

Sa propriété la plus intéressante est la facilité avec laquelle il s'altère et perd son ammoniaque, soit sous l'influence de la chaleur, soit qu'on l'abandonne simplement au contact de l'air. Ses solutions, même, se transforment par l'ébullition en solutions de bichromate de potassium. Il résulte de là que, tant que le sel reste neutre, ses propriétés oxydantes sont très-faibles; mais elles apparaissent d'une manière de plus en plus prononcée à mesure que l'ammoniaque se dégage.

D'après cela, le chromate double se prête mieux encore

(1) E. Kopp, *Sur quelques réactions du bichromate de potasse. Moniteur scientifique* du Dr Queaneville, t. VI, 208 et 262.

que le bichromate de potassium à la sensibilisation du papier et des tissus.

Le suroxyde chromique CrO^2 qui reste après l'insolation peut être considéré comme du chromate de chrôme. Il suffit d'un lavage prolongé avec de l'eau alcaline pour lui enlever tout l'acide chromique et laisser un résidu du sesquioxyde. Si au contraire on passe le papier ou le tissu impressionné dans une solution de nitrate mercureux ou d'un sel de plomb, on détermine la formation d'un chromate insoluble qui modifie la teinte primitive.

CHROMATES INSOLUBLES EMPLOYÉS COMME COULEURS.

Parmi ces derniers, qui se préparent tous par double décomposition, les plus importants sont les chromates de plomb neutre et basique. Ils offrent aussi pour nous un intérêt particulier, vu qu'on les forme directement sur fibres textiles, pour obtenir les nuances jaune et orange de chrôme.

CHROMATE NEUTRE DE PLOMB.

$$CrO^4Pb_{//}.$$

Il se rencontre dans le règne minéral, où il est connu sous les noms de plomb rouge, plomb chromaté. Sa forme primitive est celle du prisme rhomboïdal oblique. Couleur rouge orangé en cristaux, orange en poudre ; densité = 6,1 ; cassure grenue. Il provient de Beresoff, près d'Ekaterinenbourg, en Sibérie. Le Brésil offre aussi un gisement intéressant de ce produit (1).

Le chromate neutre obtenu par précipitation au moyen d'un sel soluble de plomb (nitrate, acétate) et d'une solution de chromate neutre ou acide de potassium, est en poudre jaune (jaune de chrôme). Il fond au rouge, et se décompose

(1) Dufrénoy, *Traité de minéralogie*, t. III, 35.

à une température plus élevée, en dégageant de l'oxygène et en laissant comme résidu un mélange de chromate basique et d'oxyde de chrôme.

La potasse et la soude caustique se dissolvent aisément.

Préparation. — Le jaune de chrôme se prépare facilement en principe, par double décomposition. Avec des solutions froides le précipité est plus clair, parce qu'il renferme de l'eau.

Liebig (1) propose de faire digérer à froid le sulfate de plomb formé par voie humide et non desséché, avec du chromate neutre de potassium. Cette méthode est très-économique, parce qu'elle utilise les résidus de la fabrication des mordants, mais elle donne un produit de qualité inférieure.

D'après M. Kuhlmann on peut remplacer, dans l'expérience de Liebig, le sulfate de plomb par de la céruse (2). M. Winterfeld (3) opère à peu près de même pour obtenir un jaune clair de grande intensité, léger et de cassure unie, ne rougissant pas par le broyage à l'eau.

A cet effet il précipite une solution de 33 parties d'acétate de plomb dans 100 parties d'eau froide et pure, par une solution de 22 parties de carbonate de soude dans 60 parties d'eau. Après dépôt du carbonate de plomb, on soutire le liquide et on verse sur le précipité 17 $^1/_2$ parties de chromate neutre de potassium, dissous dans 50 parties d'eau ; on remue souvent, on lave, filtre, presse et sèche.

Selon Habich (4), il convient d'employer des sels en solution pour former de beaux jaunes de chrôme d'une nuance déterminée.

Il se sert de quatre cuves superposées remplies de plomb grenaillé. On verse dans la première du vinaigre fort qu'on laisse bientôt couler dans la seconde, et ainsi de suite. Le

(1) Liebig, *Mag. Pharm.*, t. XXXV, 258.
(2) Kuhlmann, *Ann. Pharm.*, t. XLI, p. 228.
(3) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. LXXXVI, 438.
(4) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXI, 122.

plomb ainsi humecté d'acide est abandonné à l'oxydation, puis lavé de nouveau avec le même acide acétique. On finit par obtenir, en répétant ces opérations, une solution de sous-acétate de plomb qui doit être neutralisée par l'acide acétique.

D'un autre côté, on dissout 25 kilogrammes de bichromate dans 10 fois son poids d'eau chaude, et on étend de manière à former 1000 litres. Il ne reste plus, avant de réunir les deux liqueurs, qu'à déterminer par un essai le volume de la liqueur plombique nécessaire pour précipiter complétement 1 volume de bichromate.

CHROMATES BASIQUES DE PLOMB.

Leur couleur n'est plus jaune-citron comme celle du sel précédent, elle varie du jaune orangé à l'orange, au rouge orangé et même au rouge.

Sous le nom de mélanochroïte M. Hermann décrit un chromate basique de plomb naturel, et originaire de Beresoff ; d'une couleur rouge violacé ou rouge-cochenille, cristallisé en prismes rhomboïdaux droits. Sa composition correspond à celle d'un sesquichromate ou plutôt d'une combinaison de chromate neutre et de chromate basique.

$$2(CrO^4Pb_{''})PbO$$

Le chromate rouge ou bibasique CrO^4Pb,PbO se forme dans diverses circonstances, soit en enlevant de l'acide chromique au sel neutre, par l'intervention d'un alcali ou du chromate neutre de potassium qui se change en bichromate ; soit par fixation d'oxyde de plomb, en mettant le sel neutre en contact à chaud et en présence de l'eau, avec de l'hydrate de plomb ou du carbonate de plomb.

En exposant une solution de plombite de soude mélangée de chromate de potassium à l'action de l'acide carbonique, le chromate basique se précipite à mesure que la soude absorbe l'acide carbonique.

Le procédé de MM. Liebig et Wœhler (1) fournit un chromate basique de couleur rouge cinabre, cristallisé en aiguilles. Il consiste à ajouter peu à peu du jaune de chrôme sec, à du salpêtre fondu dans un creuset. Il se dégage des vapeurs rutilantes, tandis qu'il se forme du chromate de potassium. La masse est lavée rapidement à l'eau.

Dans la pratique on peut préparer des rouges et des oranges de chrôme, de nuances graduées, en précipitant une solution d'acétate de plomb par du chromate de potassium additionné de plus ou moins de lessive de potasse ou de soude caustiques, suivant la teinte désirée. Suivant qu'il restera plus ou moins de chromate neutre, on se rapprochera plus ou moins du jaune.

On vend dans le commerce des mélanges intimes de chromate et de sulfate de plomb.

L'un d'entre eux contient des équivalents égaux des deux sels et s'obtient en précipitant par l'acétate de plomb un mélange de 1 équivalent de chromate de potassium et de 1 équivalent d'acide sulfurique. C'est une couleur légère, d'un beau jaune citron clair, servant principalement en mélange avec du spath pesant ou du gypse. Elle a un pouvoir couvrant très-fort.

Un autre se compose de 1 équivalent de chromate de plomb et de 2 équivalents de sulfate de plomb et se prépare comme le premier, avec cette différence que la dose d'acide sulfurique doit être doublée. Sa couleur est jaune de soufre brillant. Il est employé en mélange avec le bleu de Prusse pour la production des verts.

Il est évident qu'en variant les proportions de sulfate de plomb précipité simultanément avec le chromate, il est facile d'avoir des tons intermédiaires.

Le *jaune de Cologne* est un mélange intime de 60 parties de gypse, de 25 parties de chromate de plomb et de 15 parties de sulfate de plomb. On délaye, pour le former, le gypse

(1) *Annales de Poggendorff*, t. XXI, p. 580.

dans une solution de chromate de potasse, et on précipite par l'acétate de plomb.

C'est une belle couleur jaune, servant pour peindre, et dans l'impression des papiers.

Les jaunes et oranges de chrôme peuvent être mélangés à plus ou moins de matières colorantes étrangères blanches ou jaunes, qu'une analyse minérale ordinaire fait aisément découvrir. Quant au dosage, la détermination quantitative de l'acide chromique, par le procédé indiqué plus haut, suffit, à moins qu'il n'y ait mélange d'un autre chromate (chromate barytique ou zincique). Dans ce cas, il convient de rechercher directement la dose de plomb.

Application des jaunes et oranges de chrôme sur tissus et fibres textiles.

C'est à J. L. Lassaigne que l'on doit la première idée de l'application du chromate de plomb sur fibre (1820) (1). Elle a été féconde, car aujourd'hui encore l'orange de chrôme forme une des ressources les plus importantes du fabricant d'indienne.

Ce chimiste distingué plongeait les écheveaux de soie décreusée dans une solution faible de sous-acétate de plomb, pour les retirer au bout d'un certain temps (1 à 2 heures), les laver à grande eau et les passer en chromate neutre de potasse, étendu.

Le même procédé s'applique à la laine, au coton et au lin, mais il est préférable d'employer une solution de sous-acétate de plomb chauffée à 55 ou 60° et de décomposer ensuite le sel par l'eau de savon.

M. Berthier (2) propose de remplacer dans le procédé Lassaigne, l'acétate basique par de l'acétate neutre, ou de modifier la nuance orange peu agréable et de la faire virer au

(1) J. L. Lassaigne, *De l'application du chromate de plomb sur soie, laine, lin et coton*, in *Annales de chimie et de physique*, série 2, t. XV, p. 76.

(2) Berthier, *Emploi du chromate de plomb pour teindre*, in *Annales de chimie et de physique*, série 2, t. XVI, p. 440; 1821.

jaune citron, par une immersion dans l'acide acétique.

Lorsqu'un tissu est teint en uni jaune ou orange de chrôme, on peut y former des enlevages en utilisant la propriété que possède cette couleur de se dissoudre aisément dans les alcalis. L'acide chlorhydrique concentré la détruit aussi. L'ammoniaque et la chaux la font virer à l'orange, l'acide acétique rétablit la nuance jaune. Ces propriétés peuvent servir à faire reconnaître la présence du jaune de chrôme sur étoffe.

Pour l'impression des jaunes et oranges de chrôme, on commence par imprimer une couleur contenant de l'acétate et du nitrate de plomb, épaissie avec de la gomme(1) ou un mélange d'amidon et d'amidon grillé, plus rarement du sous-acétate de plomb (dans ce cas la gomme doit être proscrite, car elle serait coagulée). Après la dessiccation on fixe l'oxyde de plomb par un passage en sulfate de soude à 9° Baumé et 80° centigrades ou en ammoniaque (3 litres ammoniaque caustique, 6 litres eau), à froid, ou encore en carbonate de soude (10° Baumé) à 67° centigrades; on lave, on passe en bichromate froid contenant 5 à 20 grammes par litre (15 minutes). Le fond est toujours jaunâtre, mais on arrive à le blanchir, par une immersion en acide chlorhydrique tiède, à 2° Baumé.

Ce procédé donne le jaune qui n'est guère usité. Pour faire virer à l'orange il suffit de passer dans un bain bouillant contenant pour 2600 litres d'eau 20 litres de lait de chaux à 200 grammes de chaux par litre, et 2 kilogrammes de bichromate de potasse (2 minutes). Le bain doit être clair. On peut même négliger la teinture en jaune et employer immédiatement le chromate saturé par la chaux.

Le tissu est quelquefois préparé, avant l'impression, par une immersion en sulfate de magnésie.

(1) 500 à 700 grammes de gomme par litre, 168 grammes d'azotate de plomb, 336 d'acétate de plomb.

13. Échantillon imprimé et teint pour orange de chrôme.

14. Échantillon imprimé et teint pour jaune de chrôme.

Le jaune, l'orange et le rouge au chromate de plomb préparés d'avance comme couleurs, s'impriment souvent et sont fixés avec l'albumine.

Le sous-chromate rouge que M. Gauthier Bouchard livre au commerce sous le nom de rouge de Perse, est certainement destiné à recevoir de belles applications.

CHROMATE DE ZINC OU JAUNE DE ZINC.

Il est employé comme substitut du chromate de plomb.

On obtient un beau jaune de zinc en ajoutant à une solution bouillante de sulfate de zinc pur, du chromate neutre

de potassium et en lavant à l'eau froide (1). MM. Leclaire et Barruel prescrivent la méthode suivante : 100 kilogrammes de bichromate de potassium sont dissous dans l'eau pure, dans une chaudière en tôle émaillée, et neutralisés par 95 kilogrammes de sel de soude. D'un autre côté, on débarrasse le sulfate de zinc du commerce, du fer et du cuivre qu'il renferme, par un traitement au chlore et une digestion avec de l'oxyde de zinc. La liqueur est ensuite neutralisée par l'ammoniaque. On précipite 184^{k},5 de sulfate de zinc par 100 kilogrammes de bichromate préalablement neutralisé et on remue. Le liquide jaune, décanté du précipité, est évaporé au tiers et saturé par 35 kilogrammes de cristaux de soude ; il fournit un nouveau précipité (2).

On forme un chromate basique de zinc, en faisant bouillir 100 kilogrammes de chromate acide de potassium, 400 kilogrammes d'eau et 50 kilogrammes d'oxyde de zinc. Après refroidissement et dépôt, on lave et on sèche. Le liquide décanté, évaporé aux deux tiers, est précipité par le sulfate de zinc et donne un précipité jaune-citron. M. Barreswill propose de fixer le chromate de zinc sur tissu en le dissolvant dans l'ammoniaque, imprimant et exposant à l'air. L'ammoniaque s'évapore et laisse le sel insoluble et fixé à la fibre (3).

CHROMATE DE BARYUM.

Ce sel, également insoluble, constitue une couleur jaune employée dans la peinture. On précipite, pour le préparer, 100 parties de chlorure de baryum débarrassé de fer, par 82 à 84 parties de chromate double de potassium et de sodium.

JAUNE DE STEINBUHL (3).

C'est une poudre légère, d'une assez belle couleur, solu-

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXV, 75.
(2) Leclaire et Barruel, *Dingler's Polytechnisches Journ.*, t. CXXX, p. 354.
(3) Barreswill, *Journal de pharmacie*, novembre 1850, 354.
(4) *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CLIV, p. 76.

ble dans l'acide chlorhydrique. Elle ne perd rien de son poids au rouge. Il l'a trouvée formée de chromate double de chaux et de potassium. Elle cède toujours du chromate de chaux à l'eau. Cette solubilité partielle la rend dangereuse.

Le jaune de Steinbühl peut se préparer en ajoutant une solution saturée de chlorure de calcium à une solution saturée à chaud de bichromate de potasse.

OR.

L'or battu ou en poudre, vrai ou faux, peut s'appliquer sur tissus ou sur papier avec de l'albumine ou un mordant gras et résineux, comme l'argent.

Parmi les couleurs minérales jaunes, oranges ou rouges susceptibles de recevoir quelque application un jour ou l'autre, nous citerons :

Le chlorotitanate d'ammoniaque. Poudre rouge brun (GMELIN, t. II, 347).

Le tungstate double de tungstène et de sodium. Jaune d'or (t. II, 489).

L'oxyde pourpre de vanadium (t. II, 527).

L'oxyde jaune de vanadium (t. II, 528).

Le sulfate de chrôme insoluble, couleur fleur de pêcher (t. II, 564).

Le chlorure de chrôme anhydre, couleur fleur de pêcher (t. II, 568).

Le fluorure de chrôme ammoniacal, jaune (t. II, 578).

Les chromates de strontiane et de bismuth.

L'oxyde d'urane, rouge-brique (t. II, 601).

Le borate d'oxyde d'urane, jaune clair.

L'uranate de baryte, jaune orange.

L'oxyde de bismuth, jaune clair.

L'oxyde de cadmium, poudre brune, jaune ou rouge.

L'acide tungstique.

VERTS MINÉRAUX.

Les couleurs minérales vertes se partagent en deux groupes bien distincts. Dans les unes la teinte verte est une pro-

priété inhérente à un composé chimique bien défini; tels sont le vert de chrôme (oxyde hydraté de chrôme), les verts de Scheele (arsénite de cuivre), de Schweinfurt (acéto-arsénite de cuivre), etc.

Les autres, au contraire, sont des mélanges en proportions variables d'un jaune avec un bleu. Chacun peut les préparer à sa fantaisie, suivant les besoins des arts; ils ne présentent aucun intérêt chimiquement parlant; nous en dirons quelques mots après avoir traité de l'histoire des bleus.

La plupart des verts du premier groupe, employés dans les industries qui se rapportent aux matières colorantes, dérivent du chrôme et du cuivre. A côté de ceux-ci nous n'avons à citer qu'un vert au cobalt et au zinc (vert de Rinnmann), le vert au manganate de baryte de M. Rosenstiehl, le vert d'outre-mer et quelques verts dérivés des prussiates.

VERTS A BASE DE CHRÔME.

Le sesquioxyde de chrôme

$$Cr^4O^6 = \left.\begin{matrix}(Cr^2)_{VI}\\(Cr^2)_{VI}\end{matrix}\right\} O^6$$

qui renferme deux fois plus de chrôme, pour la même quantité d'oxygène, que l'acide chromique, peut présenter diverses nuances suivant le mode employé pour le préparer, mais elles se rattachent toutes au vert. Cette couleur se communique à la plupart des composés formés par cet oxyde (hydrates et sels) et acquiert dans quelques-uns un éclat tout particulier et une beauté remarquable qui les rendent éminemment aptes à servir comme couleurs d'impression sur papier ou tissus.

Sesquioxyde anhydre. — Il est insoluble dans les alcalis et les acides; cependant l'acide sulfurique concentré et chaud l'attaque peu à peu. Pour le dissoudre convenablement, on doit le fondre avec du salpêtre ou le chauffer au contact de

l'air et en présence des bases alcalines ou alcalino-terreuses (potasse, soude, chaux). Dans ces conditions il se forme un chromate soluble. Fondu avec du borax ou du sel de phosphore, il donne des perles vertes dans les deux flammes.

Le sesquioxyde de chrôme est infusible, indécomposable par la chaleur et irréductible par l'hydrogène. Par l'action simultanée du charbon et du chlore, à une température élevée, il se convertit en sesquichlorure anhydre, cristallisé en belles paillettes nacrées d'un violet clair ou de couleur fleur de pêcher.

On le prépare; 1° Par la décomposition sèche du chromate mercureux. Il se dégage du mercure et de l'oxygène, et il reste une poudre d'un assez beau vert; c'est le procédé qui fournit le meilleur résultat comme couleur.

2° En chauffant un mélange de 3 parties de chromate neutre de potassium et de 2 parties de sel ammoniac. On ajoute un peu d'eau au mélange, on évapore à sec, puis on calcine; le chromate d'ammonium, formé par double décomposition, se détruit par la chaleur et il reste de l'oxyde de chrôme d'un vert assez terne, que l'on débarrasse par lavage du chlorure de potassium.

3° On calcine un mélange de bichromate et de soufre. Il reste du sesquioxyde de chrôme et du sulfate de potassium soluble.

4° Lorsqu'on fait passer des vapeurs d'acide chlorochromique à travers un tube en porcelaine rougi, les parois du tube se couvrent de petits cristaux brillants, presque noirs, durs et rayant le quartz, qui représentent l'oxyde anhydre cristallisé, isomorphe avec le corindon ou sesquioxyde d'aluminium.

L'oxyde anhydre, même le plus beau, n'est guère employé comme couleur, il laisse trop à désirer sous le rapport de la beauté et de l'éclat.

Hydrates de chrôme. — L'histoire chimique des hydrates de chrôme n'est pas encore établie d'une manière cer-

taine et réclame de nouvelles recherches. Quoi qu'il en soit, on peut dès à présent en distinguer plusieurs espèces bien caractérisées, savoir ;

1° L'hydrate vert de M. Pannetier, formé dans des circonstances toutes spéciales.

2° Les hydrates obtenus par double décomposition entre un sel de chrôme et un hydrate d'oxyde alcalin ou alcalino-terreux.

Vert de chrôme (1). Synonymes (vert Pannetier, vert Guignet, vert émeraude). — Les circonstances de sa génération qui exige l'intervention d'une température élevée, ne permettent pas de l'employer autrement que comme couleur insoluble, analogue à l'outre-mer. C'est une des couleurs plastiques les plus estimées du fabricant de toiles peintes, à cause de la beauté et de l'éclat de sa nuance vert émeraude. Sa solidité est à toute épreuve ; tandis que les verts d'application sont généralement mauvais teint. Le vert Guignet résiste non-seulement à l'action de la lumière, de l'air sec ou humide, mais encore au savonnage et à des réactifs qui détruiraient le tissu. C'est un vert lumière, c'est-à-dire que la lumière artificielle, loin de l'altérer, rehausse au contraire sa teinte ; et cela se conçoit puisqu'il appartient à la nuance caractérisée par M. Chevreul sous le nom de vert bleu.

Ce produit est connu depuis plus de vingt-cinq ans. Il avait été obtenu pour la première fois par M. Pannetier. M. Binet, son aide de laboratoire, le fabriquait à Paris en quantités relativement très-restreintes, pour les besoins de la coloration des fleurs artificielles. Le procédé de M. Pannetier, resté rigoureusement secret, a été retrouvé récemment par deux chimistes, MM. Guignet et Salvétat, qui publièrent presqu'en même temps leurs résultats et la véritable consti-

(1) Hofmann, *Rapport du jury international*, 74. — Salvétat, *Répertoire de chimie appliquée*, I, 168. — Guignet, *Bulletins de la Société chimique de Paris*, 25 janvier 1859, p. 9. — Scheurer-Kestner, *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XXXIV, p. 546.

tution de ce produit. Cependant la priorité appartient à M. Guignet. Il a fait garantir son invention par un brevet.

La fabrication industrielle du vert nouveau fut confiée à l'importante usine de produits chimiques de M. C. Kestner, de Thann. L'habile directeur de cet établissement, M. Scheurer-Kestner, parvint à écarter les difficultés pratiques qui gênaient l'opération faite en grand, et, grâce à son concours, le vert de chrôme ne tarda pas à prendre place parmi les couleurs les plus souvent employées dans la décoration des tissus, des papiers peints et même dans la peinture des bâtiments.

Nous avons déjà vu comment il se fixe sur toiles peintes, par l'intermédiaire de l'albumine (1).

Propriétés. — Chauffé dans un tube de verre, à la flamme de la lampe à alcool, il dégage de l'eau, même quand on l'a desséché complétement dans un bain d'huile à 200°. Il se convertit d'abord, comme les autres hydrates de chrôme, en bioxyde (Cr^2O^4) brun noirâtre; mais au rouge vif, celui-ci dégage de l'oxygène et se transforme en sesquioxyde anhydre.

Les acides chlorhydrique et sulfurique bouillants l'attaquent lentement. L'acide oxalique le transforme, à l'aide d'une ébullition prolongée, en oxalate de chrôme ordinaire. La potasse en fusion ne l'attaque pas au-dessous du rouge. Avec le nitre fondu, il se convertit rapidement en chromate.

En résumé le vert de chrôme se distingue des autres hydrates, par sa couleur, sa difficile solubilité dans les acides et aussi, comme nous le verrons, par une composition spéciale.

Préparation. — Pour le fabriquer, on fait un mélange de 1 partie de bichromate de potassium et de 3 parties d'acide borique cristallisé, avec la quantité d'eau nécessaire pour former une bouillie épaisse, et on chauffe progressivement jus-

(1) Voir couleurs fixées à l'albumine.

qu'au rouge sombre, dans des fours d'une forme particulière. A cette température, il se dégage de l'oxygène, la masse se boursoufle et prend une teinte d'un vert foncé. Il faut avoir soin de ne pas dépasser le degré de chaleur convenable, car il se formerait de l'oxyde anhydre. En épuisant par l'eau bouillante le produit ainsi préparé, on obtient un résidu insoluble, d'un beau vert émeraude, qui doit encore être parfaitement broyé à l'eau, pour prendre les qualités requises pour l'impression au rouleau.

L'opération en grand se fait dans un four à réverbère constamment maintenu au rouge sombre. La masse brute avant le lessivage doit être spongieuse et boursouflée.

D'après MM. Guignet et Salvétat, le résidu du lavage à l'eau est un hydrate de sesquioxyde de chrôme, perdant 18,5 p. 100 de son poids d'eau, lorsqu'on le chauffe à 200° ; ce qui conduit à la formule

$$\left.\begin{matrix} Cr^{2}{}_{VI} \\ H^{4} \end{matrix}\right\} O^{5}$$

Pendant la calcination il se formerait du borate double de chrôme et de potassium ou un mélange de borate de chrôme et de borate de potassium, avec dégagement d'oxygène et d'eau ; sous l'influence de l'eau, le borate de chrôme se décomposerait, en s'hydratant, en acide borique et vert de chrôme (hydrate spécial de sesquioxyde de chrôme). Cette décomposition aqueuse est accompagnée d'une élévation considérable de température, résultat de l'hydratation des parties constitutives du sel double.

Théoriquement on doit retrouver dans les eaux de lavage du vert, après concentration et précipitation par l'acide chlorhydrique, la totalité de l'acide borique employé.

Dans l'opération industrielle, la perte peut s'élever à 30 p. 100 ; elle est due à la facilité bien connue avec laquelle ce corps est mécaniquement entraîné par la vapeur d'eau ; de plus les verts les mieux lavés retiennent toujours de l'acide borique.

Chose assez remarquable, lorsqu'on croit avoir épuisé l'action de l'eau, et qu'on abandonne la poudre à elle-même, il se sépare spontanément une nouvelle quantité d'acide borique, qu'un nouveau lavage pourra éliminer (M. Scheurer-Kestner). La marque FNP contient 1/2 p. 100 d'acide borique, mais certains verts peuvent en renfermer 8 à 10 p. 100.

L'acide borique libre, que peut contenir la couleur, a l'inconvénient de rendre filants les épaississants employés dans l'impression.

M. Schipton, qui a constamment trouvé de l'acide borique dans les échantillons de vert Guignet, envisage ce produit comme du borate de chrôme hydraté. Cette manière de voir est erronée, d'après les dernières expériences de M. Scheurer-Kestner. Cet habile chimiste est en effet parvenu à obtenir un vert de chrôme parfaitement exempt d'acide borique. A cet effet, il traite le vert lavé par de l'acide sulfurique, pour décomposer le borate de potassium, puis il fait bouillir pendant plusieurs heures avec de la soude caustique. L'emploi des lessives caustiques avait déjà été proposé dans ce but par M. Guignet.

Le produit ainsi purifié offre une nuance un peu plus foncée, sans doute à cause de la disparition des substances blanches qui s'y trouvaient. Il a donné à l'analyse

Oxyde de chrôme anhydre.....	84,3
Eau.....	15,4
	99,7

Ce qui conduit à la formule :

$$\left.\begin{matrix}(Cr^2)^2{}_{VI}\\ H^6\end{matrix}\right\} O^9$$

M. Scheurer-Kestner est récemment arrivé à produire le vert de chrôme en combinant l'hydrate de chrôme avec l'acide borique en solution, et en chauffant le borate formé à

une température convenable, puis en le décomposant par l'eau. Cette expérience intéressante prouve que le borate double de chrôme et de potassium, dont M. Salvétat suppose l'existence, n'est pas nécessaire dans la formation de cette couleur.

Falsifications, mélanges et essais.— Le vert de chrôme se distingue de toutes les autres couleurs analogues qui ne contiennent pas ce métal :

1° Par sa teinte spéciale qui résiste à la lumière artificielle ;

2° Par la manière dont il se comporte lorsqu'on le chauffe dans un tube ; il dégage de l'eau et devient brun noirâtre, puis vert foncé quand on le calcine au rouge ;

3° Par sa résistance à l'action des alcalis et des acides minéraux concentrés et froids ;

4° Enfin par la présence du chrôme qu'il est facile de mettre en évidence, en fondant quelque peu de la substance avec du salpêtre dans un creuset en porcelaine. La masse, reprise par l'eau, donne un liquide jaune qui précipite en jaune par l'acétate de plomb en présence d'un excès d'acide acétique.

L'oxyde de chrôme anhydre et les autres hydrates, qui donneraient la même réaction, ne sont pas comparables, quant à la teinte, au vert Guignet.

Sur tissu on distingue le vert de chrôme à la simple inspection, et, au besoin en incinérant un échantillon et en déterminant la nature de la cendre.

Dans le commerce le vert de chrôme fabriqué en France par une seule maison (Ch. Kestner de Thann) et livré directement aux industriels, n'est pas sujet à être falsifié. M. Schipton a signalé des échantillons venus d'Allemagne, mélangés avec plus ou moins de chromate de baryum (jusqu'à 25 p. 100).

Le vert de chrôme n'étant pas comme l'outremer un produit à composition variable, il suffira de comparer sa teinte

à celle d'un échantillon-type pour s'assurer de sa valeur. La finesse de la poudre, qui est une qualité indispensable pour l'impression au rouleau, s'apprécie par les mêmes moyens que pour l'outremer.

L'essai le plus convenable et qui donnera les résultats les plus concluants consiste à faire une couleur et à l'imprimer.

On prend 250 grammes vert Guignet en pâte et 1 litre d'eau d'albumine d'œufs. Après l'impression on sèche, on vaporise et on lave. En comparant les résultats avec ceux fournis par un produit-type, le fabricant sera suffisamment renseigné sur la valeur de la substance qu'il emploie.

HYDRATES DE CHRÔME FORMÉS PAR PRÉCIPITATION.

Les hydrates de chrôme obtenus par précipitation peuvent offrir différentes teintes suivant la nature du sel employé, celle de la substance saturante et enfin les conditions physiques dans lesquelles la double décomposition a lieu.

Les sels de chrôme se présentent sous deux modifications différentes par leurs teintes.

Ils sont tantôt verts, tantôt violets ou rouges.

Les sels verts s'obtiennent généralement lorsqu'on soumet les solutions des sels violets ou rouges à l'action de la chaleur. Réciproquement les sels verts se transforment à la longue en sels violets, lorsqu'ils sont abandonnés à eux-mêmes en solution aqueuse.

Un sel vert de chrôme donne par l'ammoniaque, ou une proportion convenable d'alcali caustique fixe, un précipité bleu verdâtre d'hydrate; ce précipité est soluble dans la potasse en excès, insoluble dans l'ammoniaque. La solution potassique verte se trouble par l'ébullition et dépose une modification verte d'hydrate de chrôme insoluble dans les alcalis.

Les sels de chrôme violets donnent par l'ammoniaque un

hydrate bleu violacé, soluble dans l'acide acétique et l'ammoniaque, qui se change facilement, et dans beaucoup de circonstances, en oxyde vert insoluble dans la potasse (action de l'eau bouillante, dessiccation, frottement, contact prolongé de l'eau froide).

D'après M. Fremy, cette modification paraît être due à un changement isomérique et non à un phénomène de déshydratation.

M. Lefort (1), au contraire, admet que les deux hydrates verts (soluble et insoluble dans la potasse) et l'hydrate bleu se distinguent par la proportion d'eau de constitution.

M. Lœwel reconnaît en outre un hydrate rouge-carmin.

L'hydrate de chrôme formé directement et par voie chimique, sur la fibre textile, a été appliqué à la coloration des tissus. Sa teinte peu marquée est souvent rehaussée par l'intervention des acides arsénieux et arsénique. L'historique de cette utile application se trouve très-bien retracé dans un remarquable article publié par M. Cam. Kœchlin (2), nous y emprunterons d'utiles données.

Cette substance ne joue, du reste, pas seulement le rôle de colorant; mais elle intervient souvent comme mordant capable d'attirer en bain de teinture.

C'est à Mulhouse (1832) que la teinture et l'impression utilisèrent pour la première fois cette couleur, dont la qualité est loin de résider dans l'intensité, surtout lorsqu'elle est vue par réflexion; aussi ne ne s'approprie-t-elle qu'aux grandes surfaces, où peu de ton est requis, avec beaucoup de ténacité, tels que fonds meubles.

Toutes les dissolutions de sesquioxyde de chrôme, quoiqu'à forces égales de chrôme, ne sont pas également avanta-

(1) *Recherches sur le chrôme*, par M. J. Lefort (de Gannat). *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XXX, p. 416.

(2) *Sur l'historique des applications de chrôme dans l'impression et dans la teinture. Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XXV, p. 399.

geuses pour fournir l'oxyde, et moins encore pour se prêter à la teinture en arsénite.

Une dissolution assez généralement répandue est celle de l'alun de chrôme; c'est la moins convenable, celle dont l'oxyde est le moins vert et le plus dur à arséniter.

Le nitrate donne sous ce rapport de meilleurs résultats. Préparé avec une quantité suffisante d'eau, pour éviter la formation du sel brun et débarrassé par cristallisation du nitrate de potassium, il donne des dissolutions plus concentrées que les autres sels, et partant des teintes foncées qui permettent des effets à plusieurs tons; il abandonne, par aérage, assez de chrôme pour qu'il puisse au besoin fonctionner comme mordant, n'altère pas les tissus et n'est pas déliquescent comme le chlorure. On le prépare par l'action de l'acide nitrique et de la cassonade sur une solution de bichromate.

Étant donné un sel de chrôme, il suffit d'en imprégner la fibre uniformément ou par impression et de déplacer ensuite l'hydrate par un passage, soit en carbonate de soude faible (3° Baumé à 40° centigrades), ou en tout autre corps saturant.

15. Échantillon de vert de chrôme.

Cette méthode réussit bien sur coton; sur lin et chanvre il vaut mieux procéder à l'inverse, et imprégner le tissu de la dissolution précipitante, puis immerger en sel de chrôme.

Pour laine, M. Cam. Kœchlin met à profit la propriété de cette fibre d'absorber le bichromate de potasse et de le retenir même après un lavage à l'eau.

On laisse la laine s'imbiber à froid ou à tiède d'une dissolution saturée de chromate acide, on lave et on soumet à un réducteur ; le plus convenable est le sulfite de soude ; on réitère quatre à cinq fois cette série d'opérations, selon la teinte désirée.

Comme moyen de rehaussement, ce procédé s'adapte parfois au coton enduit d'une première couche d'oxyde précipité à la manière ordinaire. Cette méthode ne réussit pas très-bien sur la soie.

On peut chromer la laine en la tenant quelque temps dans un bain faible d'un sel de chrôme chaud (alun de chrôme); mais la quantité d'oxyde fixé au tissu ne suffit, au plus, que comme mordant, et ne peut procurer une teinte verdâtre convenable.

Ayant un tissu teint en oxyde de chrôme, on le transforme en divers composés qui en modifient la teinte ; tels sont les arsénites, les arséniates, les phosphates, les silicates, les chromates, les savons, les lessives.

Les arsénites donnent la teinture la plus verte et la plus agréable. Il suffit de passer à chaud en arsénite de soude; ou, si c'est de la laine, en acide arsénieux ou en arsénite neutralisé, pour obtenir la variation verte. L'arsénite de chrôme, comparé à l'oxyde, présente une différence beaucoup moins tranchée de teinte à la lumière solaire qu'à la lumière artificielle.

L'oxyde de chrôme devient olive en chlorures décolorants, par suite de la formation d'oxyde intermédiaire Cr^2O^4. Celui-ci est ramené au vert par une ébullition au contact d'un corps réducteur.

On obtient la modification violette d'oxyde de chrôme, sur coton, en décomposant une impression d'alun de chrôme par l'ammoniaque, et en laissant macérer dans ce véhicule;

ou en employant une dissolution d'oxyde violet dans un acide et en le déplaçant par l'ammoniaque.

16. Échantillon d'arsénite de chrôme.

Cette nuance est de peu de ressource, l'eau chaude la ramenant au vert, le nitrate de chrôme exempt de salpêtre ne donne pas le virement violet avec l'ammoniaque.

A cette occasion nous citerons l'observation très-curieuse de M. C. Kœchlin : une dissolution d'acétate de chrôme à 13° Baumé, additionnée du dixième de son volume d'ammoniaque, donne un composé violet, alcalin, dans les dissolutions étendues duquel l'ammoniaque détermine un précipité.

Lorsque les dissolutions de chrôme ne sont pas à l'état de sous-sels, on peut leur ajouter à l'avance un équivalent d'acide arsénieux ou d'un arsénite alcalin, ce qui dispense d'un verdissage subséquent. On se sert aussi quelquefois de l'acide arsénieux, comme réducteur du bichromate. Dans cette circonstance il se forme de l'arséniate de chrôme mélangé de sulfate ou de nitrate, selon que l'on a ajouté de l'acide sulfurique ou de l'acide nitrique. Ces dissolutions mordancent par aérage ou par simple précipitation à l'eau au lieu d'alcali, et ont l'avantage de donner la teinte la plus verte ; ce qui est d'autant plus remarquable que l'oxyde fixé au tissu et teint en acide arsénique, ne fournit pas une nuance aussi foncée qu'avec l'acide arsénieux.

Le mordant arséniaté se prépare avec :

100	parties	de bichromate
98	—	d'acide arsénieux
80	—	d'acide sulfurique
200	—	d'eau.

Il marque 66° Baumé. Étendu de 20 fois son volume d'eau, il se décompose à 78° cent.

On peut charger des tissus (coton ou laine) de vert de chrôme au moyen de trempes alternatives en arsénisulfate et en eau bouillante.

On utilise aussi quelquefois les dissolutions alcalines d'oxyde de chrôme, lorsqu'on peut opérer sans le secours d'un épaississant.

L'acétate de chrôme, préparé ordinairement par double décomposition, est beaucoup plus stable que son congénère aluminique. Les dissolutions ne se décomposent pas par l'ébullition. Cependant par le vaporisage les tissus peuvent en soutirer la base. Ce n'est même que dans ces conditions et avec le concours d'épaississants convenables qu'on tire parti de ce sel. Il a l'avantage de ne pas coaguler les épaississants à froid.

Sur laine on ajoute de l'acide oxalique (1 équival.).

DE L'OXYDE DE CHROME ENVISAGÉ COMME MORDANT.

L'hydrate de sesquioxyde de chrôme est susceptible de se combiner, comme ses analogues isomorphes (sesquioxydes d'aluminium, de fer) avec certaines matières colorantes organiques. Il conserve nécessairement ce pouvoir de former des laques, alors même qu'il est fixé sur tissu.

Il donne : avec la garance une teinte rousse particulière; avec le campêche du noir ou du gris ; avec les bois rouges du puce et du giroflée ; avec la cochenille un faux cramoisi ; du jaune avec les matières colorantes jaunes ; avec le cachou des nuances bois et jaunes (sur laine). En résumé, sauf le cachou

et le campêche, il ne donne pas, sur coton, comme mordant, des nuances avenantes.

Les proportions d'oxyde susceptibles de donner des couleurs foncées avec des décoctions, sont telles qu'elles ne suffisent pas pour être visibles sur blanc.

Le vaporisage ne lui fait pas perdre, comme à l'oxyde de fer, la faculté d'attirer en bains de teinture.

C'est la base la plus résistante, même devant les dissolvants desquels elle vient d'être extraite, celle qui détermine le plus d'insolubilité et de solidité.

On emploie avec avantage des sels de chrôme, et notamment l'acétate, comme mordants dans les couleurs vapeurs.

La fabrication retrouve alors tous les avantages de celle qui fixe par foulardage en chromate, joint à celui d'éluder le contact des chromates forts, et partant de pouvoir arriver avec d'autres couleurs et sur tous les tissus. Plusieurs de ces couleurs peuvent traverser des bains de teinture, même de garance, sans être affectées.

Ainsi M. Cam. Kœchlin a fabriqué des résédas et des jaunes-garances.

VERTS DÉRIVÉS DES SELS DE CHROME INSOLUBLES.

Vert Arnaudon (1). — Métaphosphate de chrôme.

Cette couleur, assez semblable, pour les teintes, au vert de Schweinfurt, quoiqu'un peu moins vive, se prépare, d'après M. Arnaudon, en mélangeant parties équivalentes de phosphate neutre d'ammoniaque cristallisé et de bichromate de potassium (128 parties de phosphate et 149 parties de bichromate). Les sels sont ou pulvérisés ensemble, ou dissous simultanément dans très-peu d'eau, et le liquide est évaporé jusqu'à ce qu'il se prenne en masse par le refroidissement. Le produit placé dans un vase à fond plat est chauffé au

1) *Répertoire de chimie appliquée*, t. I, p. 201.

bain d'huile, à 180°. La masse se boursoufle, dégage de l'eau et change de couleur. On maintient la température, en ayant soin de ne pas dépasser 200°, autrement la couleur verte disparaîtrait.

On lave ensuite à l'eau; il reste une poudre fine dont la couleur se rapproche de celle des feuilles naissantes.

D'après M. Guignet (1), l'altération de teinte que subit la matière chauffée trop fortement, est due à la réduction du bichromate en excès, par l'ammoniaque du phosphate. Si on emploie un excès de phosphate d'ammoniaque, on peut atteindre sans inconvénient le rouge vif; seulement alors une partie du métaphosphate de chrôme se dissout à la faveur de l'acide métaphosphorique libre, lorsqu'on épuise par l'eau.

Le vert Arnaudon pur est tout à fait inaltérable au rouge vif. M. Guignet le prépare aussi en dissolvant l'oxyde de chrôme dans l'acide phosphorique trihydraté et en calcinant le produit évaporé à sec.

Le phosphate acide de chaux calciné avec du bichromate donne aussi du métaphosphate de chrôme mêlé à du phosphate de chaux, et offrant par conséquent une teinte plus claire.

Le pyrophosphate de chrôme obtenu par double décomposition et calciné présente des propriétés analogues; tandis que le phosphate calciné a un ton gris-violet clair.

Il résulte d'essais entrepris à la fabrique de M. Ch. Kestner, que le métaphosphate de chrôme, préparé par différents procédés, ne peut servir seul comme couleur, à cause de la faible intensité de sa teinte.

Vert Mathieu-Plessy (2). — M. Plessy dissout, pour obtenir un vert au phosphate de chrôme, une partie de bichromate de potassium, dans 10 parties d'eau bouillante et ajoute 3 litres de biphosphate de chaux, puis 1,250 kilogramme de

(1) *Bulletins de la société chimique*, t. II, p. 76.
(2) *Répertoire de chimie appliquée*, t. IV, p. 453.

cassonade. Il se produit au bout de quelque temps un vif dégagement de gaz. Lorsque la réaction est calmée, on abandonne le tout, et du jour au lendemain le vert se dépose. On décante le liquide surnageant qui offre la coloration des sels de chrôme, et le précipité, lavé à l'eau froide jusqu'à disparition de réaction acide, est mis sur une toile essorée et porté à l'étuve. On obtient 2,500 kilogrammes de produit avec les proportions indiquées ci-dessus.

Ce vert, comme les précédents, ne s'altère pas sous l'influence de l'air, de l'hydrogène sulfuré. Les acides même forts ne l'attaquent que lentement. Pour l'impression des tissus sa teinte est trop pâle, mais il peut être appliqué à la peinture à l'huile et à l'impression des papiers.

Bien que la composition de ce vert n'ait pas été déterminée par l'analyse, on peut admettre, d'après son mode de production, que c'est un phosphate de chrôme.

Verts de M. Salvétat (1). — M. Salvétat a adressé à la Société industrielle de Mulhouse, en février 1859, plusieurs échantillons de couleurs vitrifiables, parmi lesquels se trouvent un vert-turquoise et un vert d'herbe, qui n'ont pas encore reçu d'application dans l'impression des tissus, mais qui pourraient, au dire du rapporteur, M. Carlos Kæklin, servir pour quelques genres riches à la main, où l'on demande une grande variété de tons d'une même couleur.

Le vert-turquoise est d'un bleu verdâtre particulier que ne donnerait pas facilement un mélange de bleu et de vert.

On l'obtient en calcinant, dans une atmosphère oxydante, 40 parties d'alumine hydratée, 30 parties de carbonate de cobalt, 20 parties d'oxyde de chrôme. On lave pour enlever un peu de chromate soluble qui se forme toujours, et cette couleur bien broyée jouit de la propriété d'être très-solide, et très-vive à la lumière artificielle. On peut en modifier la

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XXIX, p. 483 et 487. *Répertoire de chimie appliquée*, t. I, p. 101.

teinte, en ajoutant plus de chrôme, ou en en retranchant, pour faire dominer soit le vert, soit le bleu.

L'oxyde de chrôme alumineux ou *vert d'herbe* s'obtient en chauffant un mélange d'oxyde de chrôme et d'alumine hydratée. Ces couleurs peuvent se préparer industriellement au moyen de toutes les méthodes mises en usage dans la confection des pâtes à porcelaine.

VERT HAVRANECK.

Sous le nom de vert Havraneck ou vert vapeur au chrôme, les fabricants de toiles peintes forment sur tissu une très-belle nuance verte plus foncée que le vert Guignet et employée simultanément avec lui pour des effets de double teinte. La génération de cette couleur, liée à l'emploi des prussiates, trouvera mieux son explication dans l'article spécial que nous consacrerons aux dérivés du cyanogène.

Ce qui constitue surtout l'avantage des verts au chrôme, c'est leur complète innocuité ; ils sont de plus inaltérables à l'air et aux émanations sulfhydriques, et résistent assez bien à l'action des acides et des alcalis.

VERT D'OUTREMER.

Le vert d'outremer se forme comme premier terme de la fabrication de l'outremer bleu artificiel, au moins dans certains procédés, nous en parlerons plus tard à l'article outremer.

VERT ROSENSTIEHL AU MANGANATE DE BARYUM.

La magnifique teinte verte que communique l'acide manganique à la plupart de ses composés salins, a dû attirer l'attention sur son application possible dans la préparation des couleurs. Malheureusement les propriétés oxydantes de ce corps sont si énergiques que, même en combinaison, il se

détruit facilement et à froid sous l'influence des réducteurs et des matières organiques.

Cependant M. Rosenstiehl a fait faire un pas important à la question en réalisant la synthèse d'un manganate de baryum d'une belle teinte verte intense, insoluble dans l'eau et assez résistant à la décoloration par les matières organiques pour pouvoir être appliqué impunément sur papier et sur tissu.

Il obtient ce produit en ajoutant, peu à peu, du bioxyde de manganèse à de l'hydrate de baryum fondu dans un creuset.

La préparation industrielle du vert de M. Rosenstiehl est encore à l'étude, dans la fabrique de M. Ch. Kestner.

MM. Chevillot et Edwards (1) obtiennent une masse verte foncée, insoluble dans l'eau, en calcinant fortement, au contact de l'air, parties égales de baryte et de bioxyde de manganèse.

Forchammer (2) chauffe un mélange de bioxyde de manganèse et de nitrate de baryum, et lave le produit résultant à l'eau bouillante.

D'après Wœhler (3), on peut aussi préparer le manganate de baryum, en ajoutant de l'hydrate de baryum à du chlorate de potasse fondu, puis en projetant peu à peu du peroxyde de manganèse. On lave à l'eau, le sel reste sous forme d'une poudre verte.

VERT DE RINNMANN (4).

Cette couleur est très-solide, mais de peu d'intensité et d'un prix trop élevé. Elle résulte de la combinaison des oxydes de zinc et de cobalt. Pour la préparer, il suffit de précipiter

(1) *Annales de chimie et de phys.*, IV, 287; VIII, 337.

(2) *Annals of philosophy*, XVI, 130. *Schweigger's Journ. für Chemie und Phys.*, XLI, 257.

(3) *Poggendorff's Annalen*, XXVII, 628.

(4) *Dingler's Polytech. Jour.*, XX, 476.

par le carbonate de soude, un mélange de sulfates de cobalt et de zinc et de calciner le précipité après lavage et dessiccation ; ou bien encore on évapore à sec une solution de nitrates de cobalt et de zinc, et on chauffe jusqu'à développement de la nuance verte.

TERRES VERTES NATURELLES.

Sous ce nom, on réunit plusieurs sortes de substances terreuses vertes, plus ou moins agrégées et tendres. Les unes sont alumineuses, et d'autres point. Leur nuance dérive d'un silicate hydraté de protoxyde de fer. Les plus estimées viennent de Bohême. On les emploie dans la peinture des bâtiments, quelquefois en mélange avec des corps blancs. Leur teinte n'est ni belle ni brillante, mais elle résiste bien aux influences atmosphériques.

VERTS ET BLEUS A BASE DE CUIVRE (1).

Tout le monde sait que la propriété par excellence du cuivre est de communiquer à ses combinaisons salines (*cuivriques*) des couleurs variant du bleu au vert. De là une foule de méthodes pour la préparation de produits colorés utiles pour la peinture, l'impression des papiers et des tissus.

Quelques-uns reçoivent ou ont reçu d'importantes applications, malgré le danger qu'il y a à faire entrer dans l'usage courant des composés doués de réactions énergiquement toxiques.

(1) *Bibliographie générale des couleurs à base de cuivre. Bulletins de la Société d'encouragement*, 1814, p. 58; 1815, p. 48 et 159; 1816, p. 210; 1818, p. 215; 1819, p. 62; 1827, p. 326; 1831, p. 187; 1859, p. 427; 1860, p. 693. *Annales de chimie et de physique*, IV, (1), 137; VI, (1), 10; XIII, (1), 48, 65; XXV, (1), 305, 321; XXVIII, (1), 119; LVIII, (1), 218; XXXII, (1), 46; LX, (1), 211; VII, (2), 44; XXIII, (2), 412; XXX, (1), 201. *Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse*, VII, 68; *Dingler's Polytechnisches Journ.*, XIV, 335; XLI, 52; LII, 271; LIX, 158-453; LV, 328; LXXX, 239; XCVII, 442; CV, 158; CVI, 157; CVIII, 318; CXXI, 363; CLV, 465. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, LXXXVIII, 271; XCIV, 44. *Répertoire de chimie appliquée*, I, 148, 395; III, 97; III, 344.

Il est impossible de scinder l'histoire des verts et des bleus à base de cuivre. Il suffit souvent, en effet, d'une légère modification dans la composition et le mode de préparation pour faire virer de l'une à l'autre nuance.

Voici la liste de ceux de ces corps dont les applications offrent quelque intérêt :

1° Hydrocarbonates verts et bleus, naturels et artificiels (malachite ; azurite, cendres bleues) ;

2° Hydrate d'oxyde de cuivre pur ou intimement mélangé à de l'hydrate de chaux ou du sulfate de chaux (bleus et verts de Brême) ;

3° Arsénite de cuivre (vert de Scheele) ;

4° Acéto-arsénite de cuivre (vert de Schweinfurt, vert mitis) ;

5° Vert de Brunswick ou mélange de vert de Scheele, d'hydrate de cuivre et de sulfate de chaux ;

6° Oxychlorure de cuivre ;

7° Borate de cuivre.

Malachite. — Le cuivre carbonaté vert naturel est remarquable par sa belle teinte vert-émeraude. Son éclat est vitreux, ou soyeux, quelquefois adamantin. Il présente dans le même échantillon des zones concentriques, dont les unes sont foncées et les autres claires.

Aussi lorsqu'on taille et qu'on polit la malachite, on obtient souvent de très-beaux effets. Elle se rencontre généralement en rognons concrétionnés, à cassure fibreuse, rayonnée. Les grandes masses sont rares et d'un prix élevé. On voit au Trianon un magnifique bassin et de grandes plaques en malachite, envoyés à Napoléon Ier par l'empereur de Russie. Le principal gisement de ce produit est en Sibérie.

Les variétés terreuses dérivent de l'altération lente, au contact de l'air, des minerais de cuivre (1).

Le vert de montagne a été reproduit artificiellement pour

(1) Dufrénoy, *Traité de minéralogie*, III, 123.

les besoins de la peinture, mais il n'est plus guère employé. On vend aussi sous ce nom des mélanges d'arsénite de cuivre et de substances blanches (sulfate de baryte).

Pour préparer l'hydrocarbonate vert $\left.\begin{matrix} CO_{\prime\prime} \\ Cu^2{}_{\prime\prime} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4$, on précipite une solution tiède de sulfate de cuivre exempt de fer, par un léger excès de carbonate de potasse ou de soude. Le précipité lavé, séché et pulvérisé constitue une couleur peu intense, qui prend plus d'éclat sous l'influence de l'huile. Elle ne sert que dans la peinture à l'huile ou à l'eau.

Ce sel se décompose par la chaleur en laissant un résidu noir d'oxyde. Il se dissout avec effervescence dans les acides; le liquide offre les caractères des sels de cuivre.

L'ammoniaque le dissout entièrement, tandis que les substances étrangères restent comme résidu.

On évalue la richesse du produit en le mélangeant avec une proportion déterminée de blanc.

Azurite ou cuivre bleu naturel. — Le règne minéral le fournit en cristaux nets et éclatants, d'un très-beau bleu. Leur forme est celle d'un prisme rhomboïdal oblique. Les mines du Chessy (Rhône) et celles de Nikolajewsk (Oural) sont les plus riches.

L'azurite a une composition représentée par la formule $\left.\begin{matrix} 2(CO)_{\prime\prime} \\ Cu^2{}_{\prime\prime} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^6$.

D'après Phillips (1), on a préparé artificiellement l'azurite, par un procédé tenu secret. Ce produit porte dans le commerce le nom de bleu verdâtre. Les analyses de Phillips semblent, en effet, démontrer l'identité des composés naturel et artificiel.

Les cendres bleues fournies par la méthode de M. Payen paraissent plutôt être composées d'hydrate de cuivre.

(1) *Annales de chimie et de physique*, (2), VII, p. 44.

En effet, après avoir formé une solution de chlorure de cuivre, en précipitant du vitriol bleu par du chlorure de calcium et en décantant le liquide qui surnage le dépôt de sulfate de chaux, M. Payen sature incomplétement par de la chaux bien éteinte. Le précipité vert d'oxychlorure de cuivre est filtré et égoutté et traité, par portions correspondant à 8 kilogrammes de produit sec, par 1 kilogramme de lait de chaux et $\frac{7}{10}$ de litre de potasse pure dissoute et marquant 15° Baumé. On remue vivement et on broie rapidement au moulin. La bouillie est enfin mise en digestion dans des bouteilles fermées avec un mélange de 250 grammes de sel ammoniac dissous dans 4 litres d'eau, et de 500 grammes de vitriol bleu dissous dans 4 litres d'eau.

Il est évident que l'excès de chaux contenu dans la bouillie doit réagir sur le chlorure de cuivre du mélange et précipiter une nouvelle dose d'hydrate d'oxyde. Il ne reste plus qu'à laver et à sécher.

M. Péligot prépare un hydrate bleu susceptible de servir en peinture, en précipitant par un alcali un sel de cuivre dissous dans beaucoup d'eau et additionné d'un léger excès d'ammoniaque, soit en versant de la soude dans un sel de cuivre ammoniacal, soit en ajoutant beaucoup d'eau à une dissolution d'azotate de cuivre légèrement ammoniacal. La présence de l'ammoniaque libre ne favorise pas, comme celle d'un alcali fixe, la déshydratation du composé et son passage au noir.

L'ammoniaque caustique dissout 7 à 8 p. 100 de cet hydrate bleu.

Ces couleurs n'offrent plus, du reste, qu'un intérêt secondaire ; nous n'insisterons donc pas sur leur histoire, pas plus que sur celle des bleus et verts de Brême obtenus par des méthodes semblables. (Précipitation du vitriol bleu par la potasse, employée en quantité suffisante pour former un sulfate basique vert insoluble, et transformation de ce dernier en hydrate par addition d'une nouvelle quantité de potasse

caustique mélangée à du carbonate. La couleur doit être bien lavée avant la dessiccation, autrement elle deviendrait noire.)

Le bleu calcaire (mélange intime de sulfate de chaux et d'hydrate de cuivre) s'obtient en précipitant, par la chaux, du sulfate de cuivre ammoniacal. Cette couleur est plus franchement bleue que celle de Brême. Elle couvre assez bien avec l'eau, mais mal avec l'huile.

VERT DE SCHEELE OU ARSÉNITE DE CUIVRE.

$As^2O^4Cu_4$

Le produit commercial se présente ordinairement en fragments tabulaires irréguliers, cassants, d'un vert jaunâtre plus ou moins clair. La chaleur le décompose en eau, acide arsénieux, arséniure et arséniate de cuivre.

La potasse à l'ébullition le change en oxydule de cuivre, en même temps il se dissout de l'arséniate et de l'arsénite alcalin. L'ammoniaque le dissout sans coloration.

Préparation.—Scheele prescrit de précipiter une solution chaude de 32 parties de vitriol bleu, par une solution claire et chaude de 11 parties d'arsenic blanc dans 32 parties de potasse.

Suivant Gentele, on dissout 100 livres de sulfate de cuivre dans 500 livres d'eau; le liquide est versé dans de grandes cuves en partie remplies d'eau.

D'un autre côté on dispose : 1° d'une solution de potasse caustique; 2° d'une solution de 10 à 12 livres d'acide arsénieux, dans 20 livres de potasse perlasse. On ajoute au vitriol, d'abord l'arsénite, puis l'alcali, en remuant bien; on lave, on filtre et on exprime.

Rien n'empêche de remplacer la potasse par la soude. La couleur est d'autant plus claire qu'on a employé plus d'acide arsénieux.

Le *vert de Brunswick* se forme dans des conditions à peu près semblables. On précipite 100 livres de sulfate de

cuivre additionné de 2 livres de crème de tartre, par une solution de 350 grammes d'acide arsénieux dans 10 livres de potasse perlasse et 22 livres de chaux préalablement éteinte.

Cette couleur représente donc un mélange d'arsénite de cuivre, d'hydrate de cuivre et de sulfate de chaux. Elle est d'un vert bleuâtre clair, et sert dans la peinture à l'eau et à l'huile; mais ses applications sont aujourd'hui fort restreintes.

On trouve en Allemagne plusieurs sortes de verts, connus sous les noms de *Neuwidergrün*.

L'une d'elles se prépare comme le vert de Brunswick, et contient seulement plus d'arsenic (2 livres et demie p. 100 de sulfate); aussi sa teinte est-elle moins bleutée. Ce produit est en outre mélangé à du sulfate de baryte naturel.

Une seconde espèce s'obtient en combinant directement l'hydrate de cuivre, précipité par la chaux (voir le bleu calcaire), avec de l'acide arsénieux. Enfin, une troisième qualité de ce vert n'est autre chose qu'un mélange de vert de Schweinfurt et de sulfate de baryte ou de chaux.

L'arsénite de cuivre se fixe sur tissu par voie chimique. Ainsi, en plaquant ou en imprimant un sel de cuivre et en passant en soude, on a de l'hydrate de cuivre blanc bleuâtre, adhérent à la fibre; il est facile de le faire virer au vert en teignant en acide arsénieux; ou inversement, on plaque en arsénite de soude et on passe dans un bain de cuivre.

17. Échantillon d'arsénite de cuivre.

VERT DE SCHWEINFURT. — VERT DE VIENNE.

C'est la plus belle couleur verte de la série cuivrique. Son éclat, sa richesse, sa résistance à la lumière artificielle (vert lumière), lui ont valu de nombreuses applications dans la décoration des papiers, l'impression des tissus, la peinture à l'huile, la coloration des feuilles artificielles. Son plus grand défaut est de renfermer, comme le vert de Scheele, deux principes vénéneux; aussi a-t-on signalé beaucoup d'accidents provoqués par l'emploi de ce produit dans la décoration des papiers et des tissus. Dans certaines localités son usage est interdit.

Il fut découvert en 1814 par MM. Rusz et Sattler, à Schweinfurt. Leur procédé resta longtemps secret.

MM. Liebig (1), Braconnot (2) et autres publièrent depuis des méthodes qui permettent de l'obtenir facilement.

M. Eugène Ehrmann (3) a établi la composition de ce corps. D'après ses analyses très-concluantes, le vert de Schweinfurt est un acéto-arsénite de cuivre, représenté par la formule

$$\left.\begin{array}{l} 3(AsO^3) \\ C^4H^3O \\ Cu^2 \end{array}\right\} O^4$$

Préparation. — On n'obtient, en effet, ce vert qu'en mettant en présence l'acide arsénieux, l'acide acétique et l'oxyde de cuivre ou des corps qui renferment les éléments de ces trois composés.

La préparation de la couleur est fort simple, mais sa formation est accompagnée de circonstances intéressantes.

Lorsqu'on mêle ensemble parties égales d'acétate de cuivre et d'acide arsénieux en dissolutions concentrées et bouillantes, il se produit à l'instant un précipité volumineux,

(1) *Annales de chimie et de physique* (2), XXIII, p. 412, et *Repertorium für Pharmacie de Buchner*, avril 1822.

(2) *Annales de chimie*, XXI (2), p. 53.

(3) *Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse*, VII, 68.

d'un vert olivâtre ; la liqueur prend en même temps une réaction fortement acide, due à de l'acide acétique mis en liberté. Dans cet état le précipité est encore de l'arsénite de cuivre ; mais si on le fait bouillir dans la liqueur acide au sein de laquelle il a pris naissance, on le voit bientôt changer de couleur et d'agrégation, et il se dépose un composé nouveau, sous forme d'une poudre pesante, grenue, d'un vert magnifique.

La transformation est d'autant plus rapide que la température, après le mélange des deux liquides, est maintenue plus élevée. Si on a soin d'abandonner les deux solutions à elles-mêmes après le mélange, et même de refroidir avec de l'eau, le produit vert ne se forme qu'au bout de quelques heures, mais il est beaucoup plus intense et plus brillant.

Cette différence de teinte ne dépend que de la grosseur des cristaux d'acéto-arsénite ; réduits à un même degré de finesse, sur le porphyre, ils sont ramenés à la même nuance.

Dans le procédé ordinaire de Schweinfurt (1) on emploie tantôt le sous-acétate de cuivre et l'acide arsénieux, tantôt l'acétate neutre cristallisé. Dans ce dernier cas le résultat est plus beau, puisqu'on évite les impuretés du vert-de-gris ordinaire.

Les proportions sont 70 parties de vert-de-gris ou 100 parties de verdet cristallisé, pour 100 parties d'acide arsénieux.

L'arsenic est dissous dans 1 500 livres d'eau bouillante, le vert-de-gris est délayé dans 500 livres d'eau à 85° et les deux liqueurs passées à travers un tamis sont réunies dans une cuve et bien agitées ensemble.

M. Liebig se sert de solutions acétiques bouillantes de vert-de-gris et d'acide arsénieux.

M. Braconnot forme d'abord du vert de Scheele par

(1) Kastner, *Repertorium*, XIII, 469. — Creuzburg, *Kastner's Arch.* XVII, 285. — Gentele, *Lehrbuch der Farbenfabrik*, 254.

la méthode ordinaire, et le convertit, encore humide, en vert Schweinfurt, en le chauffant avec de l'acide acétique.

Quelques fabricants remplacent le verdet ou le vert-de-gris par des mélanges de sulfate de cuivre et d'acétate de soude ou de chaux.

Au fond cela revient au même, car ces mélanges donnent de l'acétate de cuivre. On peut aussi dissoudre l'acide arsénieux dans la soude, ajouter de l'acide acétique et du sulfate de cuivre.

Ces modifications du procédé primitif n'ont qu'une importance économique.

M. Cam. Kœchlin obtient une couleur beaucoup plus fine, moins cristalline, et par conséquent plus convenable pour l'impression au rouleau, en laissant digérer, à froid, un mélange d'arsénite de soude et d'acétate de cuivre dissous, et en remuant de temps à autre, pendant plusieurs jours.

Propriétés. — Le vert de Schweinfurt résiste bien à l'action de l'air et de la lumière ; il est complétement insoluble. Les acides minéraux le décomposent facilement avec élimination d'acide acétique.

L'acide acétique concentré et en excès le détruit également ; il en est de même des alcalis caustiques, de la chaux et de la baryte. L'ammoniaque le dissout avec une coloration bleue intense.

Il n'est pas impossible de se placer, sur tissu, dans les conditions de production du vert de Schweinfurt ; par exemple en fixant du vert de Scheele et en foulardant ensuite en acide acétique chaud ; ou bien encore en imprimant un mélange d'acétate de cuivre et d'acide arsénieux et en soumettant le tissu à l'action de la vapeur d'eau.

Mais on préfère de nos jours fixer le vert Schweinfurt par l'albumine. Nous avons déjà parlé de cette application.

Les verts mitis sont des verts de Schweinfurt jaunâtres, mal réussis, ou des mélanges de verts de Scheele et de Schweinfurt.

Le vert au borate de cuivre, proposé par M. Bolley, a été reconnu, par le comité de chimie de la Société industrielle, peu solide à l'impression, d'une couleur vert-olive de peu d'éclat, et par conséquent de nul avenir pour la fabrique d'indiennes.

M. Kuhlmann indique la formation d'une couleur verte, lorsqu'on fait réagir, à chaud, 2 équivalents de chaux sur une dissolution de 3 équivalents de chlorure de cuivre (celui-ci devant rester en excès).

Cette couleur (oxychlorure de cuivre), quoique moins foncée et plus terne que le vert de Schweinfurt, est plus stable. Elle acquiert plus d'éclat, vue à la lumière artificielle, et surtout, elle ne permet pas les accidents dus aux préparations arsenicales.

Des composés analogues sont obtenus, d'après Proust, Berzelius et Brunner, quand les oxydes de cuivre et de zinc précipités par la potasse ou l'ammoniaque, sont mis en présence du sulfate de cuivre, et, d'après Kuhn, lorsqu'on abandonne à l'air une solution de sulfate de cuivre ammoniacal (oxysulfates).

MATIÈRES COLORANTES BLEUES ET VIOLETTES.

1° Bleus d'outremer ;

2° Bleus dérivés des cyanogènes et des ferrocyanures ;

3° Bleus de cobalt. Bleu de Thenard. Smalt ou azur. Phosphate de cobalt ; cæruleum.

4° Oxydes bleus des métaux rares. Bleus de molybdène, de tungstène, etc.

OUTREMER (1).

La belle matière colorante bleue connue dans le commerce sous le nom d'outremer artificiel est une des plus remarquables conquêtes que l'industrie doit à la chimie. Cette importante découverte date de 1826. Elle a eu pour résultat la création d'une branche de fabrication qui se développe d'année en année. Elle n'est pas due au hasard, mais elle fut la conséquence de recherches dirigées dans un but déterminé et appuyées sur des bases scientifiques solides. Depuis des siècles en effet on employait, mais dans la peinture fine seulement, une poudre d'un bleu pur magnifique, préparée en pulvérisant un minéral naturel extrêmement rare, le lazulite

(1) *Bibliographie de l'outremer.* — *Rapport* de M. Stass, *Sur l'exposition internationale de* 1855.— *Rapport* de M. A. W. Hofmann, *Sur l'exposition de Londres*, 1862, p. 70. — *Dictionnaire des sciences naturelles*, édité par M. Levrault, article *Outremer*. — *Dictionnaire des arts et manufactures*, article *Outremer*. — Gmelin, *Traité de chimie*, t. II, p. 422, et *Annales de chimie et de physique*, (2), t. XXXVII, p. 409. — Dufrénoy, *Minéralogie* (*traité de*), t. III, p. 674. — Brunner, *Annalen der Chem. und Pharm.*, LXVII, p. 35. *Bulletins de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale*, années 1823, p. 125; 1824, p. 7 et 6; 1825, p. 307; 1827, p. 22; 1826, p. 24; 1828, p. 217, 346, 349; 1831, p. 227; 1837, p. 496; 1842, p. 236; 1845, p. 263, 387; 1849, p. 325, 386; 1850, p. 264, 345; 1853, p. 327; 1855, p. 840; 1864, p. 558. *Annales de chimie*, (1), [XXI, p. 150; LVII, p. 317; XXXIV, 65; LXXXIX, p. 88. *Note sur une couleur bleue artificielle analogue à l'outremer*, par M, Vauquelin.] (2), [XL, p. 439. XLVI, p. 431]. (3), [XLVIII, p. 64]. Brenlin, *Comptes rendus*, XIV, 761. *Bulletins de la Société industrielle*, t. XXII, p. 38. — Gentele, *Dingler's Polytechnisches Journal*, CXL, p. 223 et 214; CLX, p. 453. *Lehrbuch der Farbenfabrik*, p. 228. — Wilkens, *Annalen der Chemie und Pharm.*, XCIX, p. 21. — Ritter, *Répertoire de chimie appliquée*, 1861, p. 15. — Böckmann, *Annalen der Chemie und Pharm.*, CXVIII, p. 312. — Scheurer-Kestner, *Répertoire de chimie appliquée*, 1861, p. 420. — R. Hofmann, *Zeitschrift der Chemie und Pharm.*, 1861, p. 485. — Guignet, *Répertoire de chimie appliquée*, 1861, p. 427. *Moniteur scientifique*, du docteur Quesneville, t. IV, p. 105. *Dingler's Polytechnisches Journal*, XII, 422; XLIV, 79; L, 298. LXVIII, 236; LXXXIII, 461; LXXXIV, 467; LXXXV, 53; CXXVII, 137; CXXXII, 277; CXXXIV, 373; CXXXV, 464; CXXXVI, 467; CXLI, 116; CXLII, 351; CXXXIX, 28; XCIV, 386; C, 266; CXIV, 395; CXLIII, 295; CXLIX, 291; CLIX, p. 63; Procédé de M. Robiquet, *Annales de pharmacie*, t. X, p. 91.

ou lapis lazuli, dont l'outremer actuellement en usage n'est que la reproduction artificielle.

Nous devons donc, avant tout, faire l'histoire du produit naturel dont l'étude analytique a guidé les prévisions de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale et les recherches couronnées de succès des Guimet et des Gmelin.

Outremer naturel. Synonymes (lazulite, lapis lazuli ou simplement lapis, zéolite bleue. Ne pas confondre avec le lazulite du Vésuve et celui de Weber ou de Klaproth). — On ne connaît pas encore les lieux précis d'où s'extrayait la quantité assez considérable de lazulite importée annuellement en Europe. On cite assez vaguement l'Inde, la Perse et la Chine. On s'accorde généralement à indiquer la grande Bukharie, l'île de Haï-Nan, dans la mer de Chine, et surtout les environs du lac Baïkal en Sibérie (Laxmann), où il se trouve non en roche, mais en blocs roulés.

Le lazulite se rencontre aussi dans des filons accompagnant de la chaux carbonatée blanche; souvent aussi il est mélangé à de la pyrite de fer, au mica doré et argentin, au sulfate de chaux, au quartz, quelquefois au grenat et à une substance ressemblant au feldspath, dans laquelle plusieurs minéralogistes ont cru reconnaître le lazulite blanc.

D'après Patrin (témoignage d'un marchand qui avait visité l'exploitation dans la Grande-Bukharie), le lazulite y est disséminé dans un granit gris, en petites masses qui ne dépassent pas le volume de la tête. Dans le commerce, la roche plus ou moins riche en lazulite porte le nom de lapis, quoiqu'elle n'en contienne souvent que le tiers ou le quart de sa masse.

Le lazulite proprement dit, bleu, pur et isolé, est presque transparent sur les bords, il est fragile, et cependant sa dureté est égale à 5,5, il raye le verre; sa cassure est grenue, quelquefois lamelleuse et toujours cristalline. Il est rarement en cristaux nets. Ces derniers dérivent du système régulier et présentent la forme de dodécaèdres rhomboïdaux (collec-

tion de l'École des mines), ou de prismes hexaèdres provenant non d'un cas de dimorphisme, mais de l'allongement des faces rhombes du dodécaèdre régulier. Sa densité est de 2,959 en cristaux et de 2,76 à 2,96 en poudre, selon sa pureté.

Au chalumeau il fond difficilement en un globule d'abord bleuâtre, mais devenant rapidement blanc; avec le borax il se dissout avec effervescence et donne un globule transparent. Grillé et jeté dans les acides minéraux, il y forme une gelée assez épaisse. La poudre du lazulite résiste à l'action d'une solution saturée d'alun et aussi à celle de l'acide acétique (vinaigre distillé). Ces deux caractères, et surtout le dernier, établissent une distinction très-nette entre l'outremer naturel et les produits artificiels bleus qui s'en rapprochent par leur composition.

La composition du lazulite outremer a été déterminée par Klaproth qui n'y a pas trouvé de soude, Margrave qui y a méconnu l'alumine, Clément et Désormes, Varrentrapp et Field.

L'analyse de Clément et Désormes est généralement considérée comme représentant la vraie composition du produit.

Le tableau suivant, qui donne les résultats obtenus par les divers expérimentateurs, prouve que ce minéral n'a pas une composition constante.

	KLAPROTH	GMELIN	CLÉMENT et DÉSORMES	VARRENTRAPP
Silice	46,00	49,00	36,80	45,40
Alumine	14,15	11,00	34,80	31,67
Soude	0	0	23,20	9,09
Potasse	0	8,00	0	0
Carbonate de chaux	28,00	0	3,1	0
Sulfate de chaux	6,5	0	0	0
Chaux	0	16,00	0	3,52
Acide sulfurique	0	2	0	5,89
Soufre	0	0	3,1	0,95
Fer	0	0	0	0,52
Sesquioxyde de fer	3,0	0	»	0
Chlore	0	0	»	0,42
Eau	0	0	»	0,12
Perte	2,0	10,00	»	»

L'analyse de Field conduit aux rapports suivants entre les éléments :

$$6[3SiO^3.NaO.Ac^2O^3], lNaS. \quad (1)$$

Le plus beau lazulite est réservé pour la gravure, la bijouterie et la mosaïque de Florence. Celui qui est moins riche en couleur sert à la décoration des appartements de luxe. C'est surtout sous le rapport de la fabrication de l'outremer qu'on recherchait le lazulite. A cet effet la pierre est grillée, plongée encore chaude et à plusieurs reprises dans du vinaigre ou de l'alcool, puis pulvérisée. Le vinaigre est destiné à dissoudre la gangue calcaire. La poudre est pétrie à chaud avec un mastic composé de poix, de cire et d'huile de lin que l'on broie sous l'eau tiède. L'eau ne tarde pas à se colorer en bleu ; on décante, et l'outremer qui se dépose est de première qualité. On continue ainsi jusqu'à ce que l'eau ne fournisse plus après repos qu'une poudre gris de lin nommée cendre d'outremer. L'outremer de première qualité se vendait 125 fr. l'once. D'après les renseignements fournis

(1) Ancienne notation ; O = 8; S = 16 : Na = 23; Si = 21; Al = 13,75.

au Comité de chimie par M. Daniel Kœchlin, Schouch, l'outremer naturel a été employé pour l'impression des tissus avant la découverte de Guimet. Dès 1820, M. Blondin à la Glacière avait fixé le bleu de lapis lazuli sur étoffes, avec le blanc d'œuf, procédé qui a reçu depuis une si grande extension.

Outremer artificiel. — Historique de sa découverte.

Les différentes phases de la découverte de l'outremer artificiel sont très-nettement indiquées dans l'excellent rapport de M. Stas, publié à la suite de l'exposition universelle de 1855. J'aurai l'occasion d'emprunter à ce travail, ainsi qu'à celui de M. Hofmann sur l'exposition de Londres en 1862, une foule de données utiles et intéressantes.

En 1814 Tassaert observa le premier la formation d'une matière bleue dans les fours à soude de la fabrique de Saint-Gobain. M. Kuhlmann, de Lille, reconnut plus tard la génération d'un composé analogue dans les fours à calcination du sulfate de soude. Vauquelin démontra par l'analyse et la comparaison des propriétés, l'identité de la substance de Tassaert et du lazulite, et il fut ainsi conduit à entrevoir la possibilité de la synthèse de cette précieuse matière colorante.

En 1824, la Société d'encouragement pour l'industrie nationale fonda un prix de 6 000 fr. en faveur de celui qui découvrirait un procédé pratique pour préparer l'outremer artificiel à un prix ne dépassant pas 600 fr. le kilogramme.

En janvier 1827, M. Guimet, ancien élève de l'École polytechnique, annonça à l'Académie des sciences que le problème était résolu. Son procédé fut confié à deux membres de l'Académie et est resté secret même jusqu'à ce jour. Une importante fabrique, fondée sous les auspices et la direction de M. Guimet, eut pendant longtemps en France le monopole de cette préparation. Le prix de la matière colorante s'est rapidement abaissé de 600 fr. qu'il était au début, à 30 fr. en 1831.

Peu de temps après la communication de M. Guimet,

M. Christian Gmelin, professeur de chimie à Tubingue, réclama la priorité de la découverte et publia un procédé. M. Mérimée, rapporteur, a reconnu la simultanéité des résultats obtenus par les deux chimistes, mais décerna le prix à M. Guimet, parce que seul il avait réalisé la partie pratique du concours.

Le docteur Leverkus établit, en 1834, une usine d'outremer à Wermelskirchen, près de Cologne; en 1838, MM. Leykauf et Heine en fondèrent une à Nuremberg. En France on vit également surgir des établissements de ce genre, mais les procédés y ont été importés d'Allemagne.

DES DIVERSES VARIÉTÉS D'OUTREMER AU POINT DE VUE DE LEURS CARACTÈRES PHYSIQUES ET CHIMIQUES.

L'outremer naturel est un produit constant par ses caractères physiques et chimiques. Sa couleur est toujours celle du bleu pur et il résiste toujours également bien à l'action de l'acide acétique ou d'une solution d'alun.

L'outremer artificiel ne peut être considéré comme complétement identique avec lui, car il est toujours décomposé par l'acide acétique et ne résiste pas indéfiniment à l'alun. Cependant, d'après Vauquelin, l'échantillon retiré par Tassaert des fours à soude se rapproche beaucoup sous ce rapport du composé naturel. La teinte du produit fabriqué peut ne pas être celle de la poudre de lazulite.

La comparaison des divers échantillons fabriqués par des procédés différents, comparaison qui a été faite sur une grande échelle lors des expositions universelles, a montré qu'ils varient notablement, tant sous le rapport de la nuance que sous celui de la stabilité. On a aussi observé que ces deux facteurs ont entre eux une certaine relation.

Au point de vue de la couleur on divise les outremers en diverses espèces, qui sont :

1° Les outremers d'un bleu pur et foncé comme celui du lazulite;

2° Les outremers d'un bleu plus pâle et même légèrement teintés de vert, avec un éclat remarquable;

3° Les outremers à reflets violacés ou rosés;

4° L'outremer vert qui n'a pas d'éclat.

Ce dernier se formant, nous le verrons plus loin, comme premier terme de fabrication, au moins dans certains procédés, on conçoit qu'en ménageant les actions qui font passer l'outremer vert à l'état d'outremer bleu, on puisse parvenir à produire toutes les nuances intermédiaires entre le vert et le bleu.

M. Roerh, de Clarenthal, près Wiesbaden (Nassau), a exposé en 1855 trente-six échantillons offrant des teintes graduées entre le vert et le bleu pur.

Ces couleurs, suivant les nuances qu'elles possèdent, se comportent différemment quand on les soumet à l'essai usité pour apprécier leur richesse. En effet, lorsqu'on les mêle avec des corps blancs, elles ne donnent pas toutes les mêmes résultats au point de vue de la conservation de leur couleur propre et de leur richesse. Ainsi, tandis que les outremers bleus purs ou bleus verdâtres mélangés au blanc de zinc s'affaiblissent proportionnellement à la quantité de blanc ajouté, les violets et les violets rosés perdent presque entièrement leur teinte, même avec des quantités relativement restreintes d'oxyde. Ce phénomène singulier ne s'observe pas lorsqu'on remplace l'oxyde de zinc par du sulfate de baryte, du carbonate de baryte ou de chaux, du talc, le sulfate de chaux, l'albâtre pulvérisé. Ces substances incorporées à un outremer quelconque lui conservent sa teinte propre (1).

L'ensemble des propriétés chimiques des outremers artificiels se rapproche beaucoup de celui du lazulite. Ainsi ils se comportent de même sous l'influence de la chaleur et des acides forts. Lorsqu'on verse sur l'outremer un excès d'acide

(1) M. Barreswil a le premier indiqué ce mode d'essai.

chlorhydrique, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et en même temps une odeur irritante qui provoque les larmes, analogue à celle qu'on observe en décomposant un polysulfure alcalin par un excès d'acide fort. Le liquide qui reste est laiteux et gélatineux, il passe trouble à travers les filtres. Ce trouble est dû à du soufre libre ; il est plus considérable pour l'outremer bleu que pour l'outremer vert.

Aucun produit artificiel ne réalise, d'une manière absolue, la condition de résister à l'action d'une solution d'alun. Les uns sont décolorés au bout de très-peu de temps, les autres exigent une demi-heure ou jusqu'à trois ou quatre heures, au maximum. Ceux qui résistent le moins, sont l'outremer vert, le bleu pur ou le bleu teinté de vert. Les violets ou violets rosés sont beaucoup plus stables. Dans ces conditions, l'outremer bleu violacé passe, avant de se décolorer, au bleu pur et au bleu teinté de vert; tandis que le rosé garde sa teinte propre jusqu'au moment de la décoloration complète. Tous les outremers associés à l'albumine et à l'huile sont stables sous l'influence de l'air, de la lumière et des alcalis.

Selon Breunlin, l'outremer est beaucoup plus facilement mouillé par l'eau, lorsqu'il a été préalablement traité par l'alcool étendu.

Composition des outremers. — Un grand nombre d'analyses d'outremers artificiels, bleus ou verts, ont été faites, non-seulement pour déterminer la composition élémentaire du corps, mais surtout pour établir d'une manière définitive la formule rationnelle et la constitution de cet intéressant produit.

Les résultats obtenus présentent des divergences sensibles. Ainsi le rapport entre la silice et l'alumine peut varier de $\frac{100}{78,8}$ à $\frac{100}{67,6}$, selon la nature du kaolin employé. Le soufre qui se dégage à l'état d'hydrogène sulfuré, et que les auteurs désignent par $S\alpha$, a été trouvé égal à 0,5 p. 100 par Elsner et à

5,89 p. 100 par M. Ritter. Le soufre qui se précipite ou S est 0,34 selon M. Ritter et 9 ou 10 p. 100 d'après M. Boeckmann.

Ces différences ne sont pas de nature à prouver que le composé bleu peut avoir une constitution variable. Il est, au contraire, très-probable qu'elles ne dérivent que d'un excès de l'une ou de l'autre partie intégrante, dont la présence jusqu'à une certaine limite n'est pas de nature à nuire à la teinte.

Comme on le verra dans la discussion suivante, dont nous empruntons les éléments à l'excellent résumé publié sur l'outremer par M. Scheurer-Kestner dans le *Répertoire de chimie*, on est loin d'être définitivement fixé sur la véritable constitution de l'outremer.

Les parties essentielles et dominantes sont le silicium, l'aluminium, le sodium, le soufre et l'oxygène.

Le fer et le calcium ne sont qu'accidentels et n'interviennent pas dans la production du bleu. En effet, Brunner a préparé la couleur avec des matières premières complétement exemptes de fer et de chaux. Du reste, la quantité de ces corps est si minime, qu'il serait difficile de leur attribuer un rôle capital; ils n'apparaissent que comme impuretés qu'il est difficile ou impossible d'éviter toutes les fois que l'on opère en grand. Malgré cela, les fabricants ont observé que le fer est, jusqu'à un certain point, favorable au développement de la couleur, passé lequel il devient nuisible.

Rappelons seulement en passant que MM. Urenles, Guyton de Morveau, Pruckner, Varrentrapp et Elsner envisageaient le fer comme élément nécessaire.

Quelques auteurs ont fait dériver la couleur bleue de l'outremer d'une modification bleue du soufre : cette opinion ne s'appuie que sur une hypothèse gratuite, et n'est pas sérieusement soutenable; d'autres admettent l'existence d'un sulfure bleu d'aluminium. Mais alors le chlore, en agissant sur

le sulfure, devrait engendrer du chlorure d'aluminium, ce qui n'a pas lieu (Gentele). Dans cette même expérience, il ne se produit pas non plus de chlorure de silicium. Il paraît certain, d'après cela, que l'outremer renferme le silicium et l'aluminium à l'état de silicate d'aluminium, tel que le fournit le kaolin, d'autant plus que, dans la préparation, ce silicate n'est pas soumis à une action capable de le décomposer. Les proportions relatives de la silice et de l'alumine peuvent varier dans certaines limites. Il est encore certain qu'une partie du sodium est combinée à de l'oxygène. Mais la soude se trouve-t-elle dans l'outremer sous forme de silicate double ou en combinaison avec un oxacide du soufre (acides sulfurique, sulfureux ou hyposulfureux)? Ou bien encore est-elle combinée à la fois et en partie à l'acide silicique et à un oxacide? C'est ce qu'il est impossible de décider dans l'état actuel de nos connaissances. Toutes ces opinions ont été soutenues par les divers auteurs qui ont écrit sur cette question.

La seule chose établie sur des bases certaines, c'est qu'une partie du sodium est unie à du soufre sous forme de sulfure (poly ou monosulfure), et que ce sulfure alcalin est chimiquement combiné au silicate d'alumine ou au silicate double d'alumine et de soude. En effet, on ne peut expliquer autrement, en l'absence de sulfures d'aluminium ou de silicium, le dégagement d'hydrogène sulfuré par les acides, et, d'un autre côté, un simple mélange d'un sulfure alcalin avec un silicate alumineux par lui-même incolore ne pourrait donner naissance à la belle couleur bleue de l'outremer.

Enfin M. Gentele a montré que le sulfure alcalin de l'outremer résiste beaucoup mieux à l'action des agents désulfurants et oxydants, tels que la potasse caustique bouillante, la dissolution de protoxyde de plomb dans la potasse, le mélange d'azotate de potasse et de carbonate de soude, que s'il était seul.

Quant à la composition du sulfure lui-même, les analyses citées plus loin ne sont pas de nature à nous donner sa véritable composition, depuis que l'on sait, par les expériences de M. Guignet, que l'outremer renferme du soufre libre, éliminable par le sulfure de carbone.

Il nous reste à voir comment le silicium, l'aluminium, l'oxygène, le soufre et le sodium, reconnus et généralement admis comme nécessaires à la formation du composé bleu, sont groupés ; mais, avant de passer en revue les opinions émises sur ce point, nous donnerons le tableau des principales analyses, publié par M. Scheurer-Kestner, tableau qui résume les travaux les plus récents sur cette question.

	VARRENTRAPP	ELSNER	BRUNNER	BREUNLIN		BŒCKMANN	
Silice.....	46,60	40,00	32,54	37,40	40,90	28,82	29,32
Alumine.....	23,30	29,50	25,25	29,99	34,18	38,89	37,64
Soude.....	21,46	23,00	16,91	14,89	16,17	16,09	14,14
Sodium.....	»	»	»	»	»	3,11	0,83
Soufre α.....	1,68	0,05	11,63	1,98	2,20	2,08	2,00
Soufre β.....		3,05		7,10	8,45	7,51	8,21
Potasse.....	1,75	»	»	»	»	»	»
Fer.....	1,06	»	»	»	»	»	»
Chaux.....	0,02	»	»	0,47	0,82	»	»
Acide sulfuriq..	3,08	3,04	2,37	2,33	1,30	»	»
Chlore.....	trac.	»	»	»	»	»	»
Oxyde de fer...	»	1,00	3,24	»	»	»	»
Oxygène.....	»	»	9,04	»	»	»	»
Argile.....	»	»	»	2,83	1,46	2,90	4,31

Brunner envisage l'outremer comme une combinaison du silicate d'alumine du kaolin employé à sa fabrication, avec 20,157 p. 100 de sulfate de soude et 17,421 p. 100 de sulfure de sodium.

M. Breunlin admet la préexistence dans les deux produits, vert et bleu, d'un silicate double d'alumine et de soude, uni à

du pentasulfure de sodium dans le bleu et à du bisulfure dans le vert.

M. Ritter partage la même opinion quant au silicate double ; mais ce dernier serait, d'après lui, non-seulement combiné à un polysulfure, mais à un hyposulfite de sodium. Il cherche à appuyer cette opinion, en prouvant que les gaz qui se dégagent lorsqu'on traite l'outremer par un acide contiennent de l'acide sulfureux. Il soumet à cet effet la poudre bien lavée à l'eau, à l'action d'une dissolution chlorhydrique d'émétique ou d'acide arsénieux qui retient l'hydrogène sulfuré, et laisse passer le gaz sulfureux. Il a ainsi trouvé 0,569 p. 100 d'acide sulfureux qui ne peut dériver que d'un hyposulfite ou d'un sulfite.

J'ai moi-même décomposé de l'outremer bien lavé à l'eau chaude, par de l'acide chlorhydrique étendu et chaud, dans une atmosphère d'acide carbonique. Les gaz dégagés étaient entraînés par un courant d'acide carbonique et se rendaient, après avoir passé par un tube rempli de coton, dans un flacon laveur contenant de l'eau. Le liquide aqueux s'est rapidement troublé par dépôt de soufre, comme cela arrive lorsqu'on mélange de l'acide sulfureux et de l'hydrogène sulfuré. Enfin, M. Reinhold Hoffmann ayant fait digérer de l'outremer avec de l'acide acétique et de l'acétate de plomb, a démontré la production d'hyposulfite de plomb, qu'il sépare par la potasse caustique. En précipitant ensuite le plomb et la silice par l'acide sulfurique, on obtient une liqueur qui donne les réactions de l'acide sulfureux.

De là il résulte que l'existence d'un composé oxygéné du soufre est au moins très-probable, mais il n'est nullement prouvé qu'elle est nécessaire à la constitution de la couleur. D'après M. Ritter, en calcinant un mélange de kaolin de Cornouailles avec du sulfate de soude et du charbon et en évitant le contact de l'air, on obtient une masse brune rougeâtre dont l'eau sépare du polysulfure de sodium, et il reste une poudre jaune composée d'un silicate double d'aluminium

et de sodium uni à du sulfure de sodium et renfermant :

Silice	39,06
Alumine	31,17
Soude	14,75
Potasse	1,60
Sulfure de sodium (mélange à équivalents égaux de mono et de bisulfure?)	12,97
Sulfure de fer	0,11

En remplaçant le sulfate de soude par du sulfate de potasse, on n'obtient après lavage qu'un composé incolore, formé de silice, d'alumine et de potasse

Silice	39,16
Alumine	33,84
Potasse	27,04

L'outremer blanc ou la masse brute, grillée au contact de l'air avec du soufre, devient d'abord vert, puis bleu. D'après M. Gentele, l'agent actif dans cette circonstance est l'acide sulfureux, qui peut aussi être remplacé par du chlore ; l'acide sulfureux ou le chlore enlèveraient du sodium au monosulfure, le feraient passer à l'état de polysulfure ; en même temps il se produit du sulfate de potassium avec du soufre libre ou du chlorure de potassium. Si dans cette expérience on évite l'accès de l'air, le produit est vert, car il manque encore, dans les idées de l'auteur, le composé oxygéné du soufre (hyposulfite) qui ne prendra naissance que par l'action de l'oxygène sur le polysulfure.

Bien qu'il nous soit pénible de laisser dans le vague une question aussi importante, nous devons, faute de données suffisantes, nous arrêter dans cette discussion qui ne peut aboutir à faire connaître la véritable constitution des outremers. Nous pouvons espérer cependant que de nouveaux travaux viendront jeter quelque éclat sur ces ténèbres. En tenant compte des intéressantes observations de M. Guignet, on sera à même d'éviter les erreurs commises avant lui.

PRÉPARATION DE L'OUTREMER.

Le procédé de M. Guimet est, nous l'avons déjà dit, resté secret jusqu'à présent.

Procédé de M. Gmelin. — On se procure de l'hydrate de silice et d'alumine ; le premier en fondant ensemble du quartz bien pulvérisé avec quatre fois autant de carbonate de potassium, en dissolvant la masse fondue dans l'eau et précipitant par l'acide chlorhydrique ; le second en précipitant une solution d'alun par l'ammoniaque. Ces deux oxydes doivent être lavés soigneusement à l'eau bouillante. Après cela on détermine la quantité de terre sèche qui reste après qu'on a chauffé au rouge une quantité de précipités humides. L'hydrate de silice employé par M. Gmelin contenait 66 p. 100 de silice anhydre, l'hydrate d'alumine 32,4 de terre anhydre.

On dissout ensuite à chaud, dans une lessive de soude, autant de silice qu'elle peut en dissoudre, et on détermine la quantité dissoute. On prend sur 72 parties de cette dernière (silice anhydre) une quantité d'hydrate d'alumine qui contienne 70 p. 100 d'alumine sèche, on l'ajoute à la dissolution de silice et on évapore le tout ensemble en remuant constamment jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une poudre humide.

Cette combinaison de silice, d'alumine et de soude est la base de l'outremer qui doit être teinte maintenant par du sulfure de sodium, ce que l'on fait de la manière suivante. On met dans un creuset de Hesse, pourvu d'un couvercle fermant bien, un mélange de deux parties de soufre et de une partie de carbonate de soude sec. On chauffe peu à peu jusqu'à ce que, à la chaleur rouge moyenne, la masse soit bien fondue ; on projette alors ce mélange en très-petite quantité à la fois au milieu de la masse. Aussitôt que l'effervescence due aux vapeurs d'eau cesse, on y jette une nouvelle portion. Après avoir tenu

le creuset pendant une heure au rouge modéré, on l'ôte du feu et on le laisse refroidir. Il contient de l'outremer mêlé à du sulfure de sodium qu'on enlève par l'eau. S'il y a du soufre en excès, on le chasse par une chaleur modérée. Dans le cas où toutes les parties de l'outremer ne sont pas également colorées, on peut séparer les parties les plus belles, après les avoir réduites en poudre très-fine, par le lavage avec de l'eau.

Ou bien on mélange parties égales de silice et d'alumine précipitées et supposées sèches, de carbonate de soude et de soufre, avec une quantité de lessive de soude caustique suffisante pour dissoudre la silice; le mélange est introduit dans un creuset et séché, porté au rouge vif et maintenu à cette température pendant une heure. La masse, d'abord d'un gris bleuâtre clair, devient d'un beau bleu par le grillage. Le kaolin de Saint-Yriex mis à la place de l'alumine donne un résultat moins beau en couleur à cause de la présence du fer.

Procédé de M. Robiquet. — On chauffe un mélange de 2 parties de kaolin, 3 parties de soufre et 3 parties de carbonate de soude sec, dans une cornue en grès lutée, jusqu'à disparition des vapeurs ; on brise la cornue après refroidissement et on lave la masse poreuse verte qu'on en retire. La poudre bleue ainsi obtenue est encore une fois calcinée au rouge pour expulser l'excès de soufre.

Procédé de M. Tiremon. — Ce chimiste prescrit de fondre 1075 parties de cristaux de soude dans leur eau de cristallisation et d'y mêler, par agitation, d'abord 5 parties de réalgar, puis de l'hydrate d'alumine précipité par du carbonate de soude et lavé une fois (une quantité correspondante à 7 parties d'alumine sèche), et enfin un mélange de 100 parties de kaolin pulvérisé et de 221 parties de fleur de soufre. On dessèche et on chauffe dans un creuset fermé, d'abord lentement, puis jusqu'au rouge vif. La masse doit être frittée, mais non fondue. Après le refroidissement on la grille, on la lave à

l'eau froide, on grille encore une fois la poudre bleue verdâtre, dans un espace où l'air n'arrive pas librement, au rouge sombre et en remuant pendant une à deux heures.

Procedé publié par M. Prückner de Hoff. — Cette méthode est, parmi celles que nous avons citées jusqu'à présent, la seule pratique, industriellement parlant; elle a été appliquée pendant plusieurs années, mais elle est généralement abandonnée aujourd'hui. Elle a, en effet, l'inconvénient d'exposer les ouvriers aux émanations de l'acide sulfureux, formé lors de la calcination au contact de l'air, du mélange de bisulfure de sodium, de carbonate de soude et d'argile, dans des moufles chauffés au rouge sombre. Cette calcination doit s'effectuer sous une agitation continuelle, ce qui rend la main-d'œuvre considérable.

De l'argile très-alumineuse et aussi exempte de fer que possible est délitée et purifiée par lévigation, comme dans les fabriques de porcelaine. D'un autre côté on mélange :

Sulfate de sodium.....	100	parties.
Charbon de bois pulvérisé.....	33	—
Chaux éteinte à l'air.....	10	—

Ce mélange est introduit sur la sole d'un fourneau à réverbère et recouvert d'une couche de trois à quatre centimètres de chaux. Dès que le mélange est en fusion, on brasse vivement, et on puise le sulfure de sodium formé pour le couler dans les moules. On dissout dans l'eau bouillante, on laisse clarifier et le liquide est saturé à chaud par du soufre et concentré jusqu'à une densité de 1,30 (25°AB); il contient alors 25 p. 100 de bisulfure sec. On emploie 40 à 50 parties de soufre pour 100 parties de protosulfure fondu. Cette dissolution est conservée pour l'usage; c'est un mélange de bisulfure, d'hyposulfite et de carbonate de soude.

On évapore 50 kilogrammes de ce liquide à consistance sirupeuse, dans des chaudières plates, et on ajoute une quantité d'argile lavée, humide, correspondant à $12^{k},500$ d'argile

sèche. On brasse, on ajoute 500 grammes de sulfate de fer exempt de cuivre et on évapore à siccité en brassant. On réduit en poudre et on charge dans des moufles de $0^m,50$ à $0^m,60$ de largeur sur $0^m,30$ à $0^m,35$ de hauteur et $0^m,80$ de profondeur, placés dans des fourneaux à réverbères appropriés, en formant une couche de $0^m,06$ à $^m,08$ d'épaisseur. On porte au rouge et on laisse trois quarts d'heure, en renouvelant les surfaces et en donnant libre accès à l'air. La masse se colore successivement en brun, rouge, vert et bleu. Trop peu de chaleur ne donne pas de bleu, trop en altère la beauté. On défourne, on lave à l'eau qui dissout du sulfure de sodium, on dessèche, on pulvérise finement et on calcine par 5 à 6 kilogrammes à la fois, dans des moufles de $0^m,45$ à $0^m,50$ de large et $0^m,80$ à $0^m,90$ de profondeur, à une chaleur rouge peu intense, en renouvelant fréquemment les surfaces jusqu'au moment où la couleur est devenue d'un beau bleu, ce ce qui dure une demi-heure à trois quarts d'heure.

On retire et on laisse refroidir sur des plaques de granit. Il arrive souvent que la couleur prend par le refroidissement plus de feu et de beauté.

Le produit est alors pulvérisé sous des meules de granit et séparé par lévigation en plusieurs numéros.

Nous extrayons du rapport de M. W. Hofmann les lignes suivantes ; elles donnent de précieux renseignements sur la fabrication en grand de l'outremer par les nouveaux procédés.

La première opération consiste à faire un mélange intime de kaolin, de soufre et de carbonate de soude, auquel on ajoute souvent une certaine quantité de sulfate de soude, conjointement avec du charbon de bois et de la colophane. Tous ces ingrédients doivent être réduits en poudre très-fine, excepté la colophane qui est ajoutée en morceaux de la grosseur d'une noix. Pour obtenir un bleu foncé et pur, on augmente la proportion de sulfate de soude, et l'opération est conduite de façon à fixer le plus possible de soufre (8 à 10 p. 100).

D'un autre côté, pour les bleus violacés capables de résister à l'alun, on augmente la dose du carbonate de soude aux dépens du sulfate, et le kaolin est mélangé à de la silice en poudre, de façon que la silice et l'alumine soient dans les rapports de 65 à 35.

Le tableau suivant donne la composition de deux mélanges pour la préparation du bleu d'outremer foncé. Le premier, donné par M. Stas dans son rapport sur l'exposition de 1855, renferme à la fois du sulfate et du carbonate; le second de M. Furstenau, directeur d'une manufacture d'outremer à Cobourg, ne contient que du carbonate de soude.

	I (STAS).	II (FURSTENAU).
Kaolin	37	32,2
Sulfate de soude anhydre	15	0,0
Carbonate de soude	22	29,8
Soufre pur	18	33,2
Charbon de bois	8	19,0
Colophane	0	19,0

Ces ingrédients sont bien mélangés et introduits dans 150 à 200 creusets dont chacun peut contenir 24 à 30 livres du mélange; les creusets sont empilés les uns sur les autres dans un four ou bien dans de larges moufles de terre réfractaire, rangés deux par deux au-dessus de la grille d'un four à deux étages. Le premier compartiment reçoit directement l'action du feu, tandis que le second n'est chauffé que par les gaz de la combustion avant leur passage dans la cheminée. Avec le premier mélange la température du four doit être élevée très-lentement jusqu'au rouge sombre et maintenue 48 heures à ce point. Pour le second mélange, au contraire, M. Furstenau recommande une élévation rapide de température jusqu'au point de fusion d'un alliage formé de parties égales d'or et d'argent, et on maintient 5 à 6 heures jusqu'à ce qu'un échantillon retiré du four offre après refroidissement une couleur verte. On laisse alors la température s'abaisser

graduellement, pendant 28 à 36 heures, en fermant toutes les issues du four.

Le point principal est de maintenir un degré de chaleur convenable : une température trop élevée liquéfie la masse ; si elle pèche par excès contraire, le sulfate de soude ne se réduit pas, les polysulfures ne prennent pas naissance et l'outremer est également manqué. Une opération bien réussie fournit une masse verte, friable ou seulement légèrement agglutinée. On pulvérise et on introduit la poudre dans un moufle en fer fermé par un couvercle, et on chauffe de nouveau pendant huit heures, à une température modérée produite par la chaleur perdue du four à calcination. Le produit obtenu est finement pulvérisé et lavé aussi complétement que possible, pour éliminer les sels solubles, puis desséché.

Si la matière ne présente pas encore la couleur bleue requise, on la soumet à une espèce de torréfaction dans un four à réverbère, chauffé au rouge naissant. L'oxygène est absorbé et une partie du soufre est enlevé sous forme d'acide sulfureux. On continue le grillage, jusqu'à ce qu'un échantillon refroidi ne soit pas plus foncé que le précédent. Enfin on lave, on broie et on sèche. Le broyage se fait sous des meules semblables à celles qui servent à pulvériser le feldspath dans les manufactures de porcelaine. Le plus grand soin est nécessaire dans cette opération, car l'extrême ténuité est une condition exigée pour l'outremer qui doit servir à l'impression. L'eau employée au lavage doit être aussi pure que possible et exempte de chaux, cette substance tendant à se précipiter sur l'outremer et à en altérer la nuance.

D'après M. Reinhold Hoffmann, directeur de la fabrique de bleu à Marienberg (Allemagne), les procédés actuels de préparation se classent de la manière suivante, si l'on néglige les variations de proportions et de la forme des fours et des creusets.

1° Procédés employant du kaolin, du sulfate de soude et du charbon.

2° Procédés employant du kaolin, du sulfate de soude, du charbon, du carbonate de soude et du soufre.

3° Procédés employant du kaolin, de la silice, du charbon, du carbonate de soude et du soufre.

Le produit brut fourni par le premier procédé, qui est le plus ancien, est généralement un peu fritté par suite de l'emploi d'une température très-élevée, sa couleur est verte avec une teinte bleue, superficiellement. Il est facile d'en séparer des portions uniformément vertes, après le broyage et le lavage, qui peuvent être livrées au commerce. La variété verte, mélangée à du soufre et soumise à l'action de la chaleur en présence de l'air, se convertit en bleu par suite de l'action qu'exerce l'acide sulfureux.

Cette méthode fournit spécialement un bleu clair contenant de 6 à 8 p. 100 de soufre.

Le second procédé diffère du premier par l'addition du soufre et du carbonate de sodium. L'opération doit être faite à une température aussi basse que possible. Elle fournit un produit brut vert, de texture friable et tellement poreuse, qu'il absorbe facilement l'oxygène ; aussi après le refroidissement du four, trouve-t-on une grande partie convertie en outremer bleu. Il est donc difficile de préparer l'outremer vert commercial, par ce moyen. En ajoutant du soufre à l'outremer bleu imparfait, ainsi obtenu, et en opérant comme ci-dessus, on développe un bleu achevé qui diffère de celui du premier procédé par une teinte plus foncée et une plus grande richesse de couleur. Les phénomènes observés varient, du reste, avec la proportion de sulfate de sodium qui se trouve remplacé par du carbonate et du soufre. A mesure que les deux derniers corps augmentent dans le mélange, le produit brut acquiert après refroidissement une coloration bleue de plus en plus intense, et le bleu achevé, ne réclamant plus un deuxième traitement au soufre, peut être obtenu

dans la première période. Les bleus ainsi préparés contiennent de 10 à 12 p. 100 de soufre.

Les bleus des deux premières méthodes ne peuvent résister à l'action d'une solution saturée d'alun.

Le procédé n° 3 ne diffère du second que par la silice en plus ; elle doit être employée dans un grand état de division.

Le produit brut est alors toujours bleu et le traitement au soufre peut être négligé. L'outremer ainsi préparé diffère des autres par sa résistance à l'alun, qui est d'autant plus grande qu'il contient plus de silice ; il se distingue encore par une teinte rougeâtre dont l'intensité croît également avec la dose de silice. Cette teinte rougeâtre devient surtout sensible, si l'on mélange des échantillons préparés par les trois moyens avec une proportion égale d'une matière colorante blanche.

Le procédé n° 3 donne pour beaucoup d'applications un composé supérieur, mais il offre bien des difficultés pratiques, dérivant surtout de la tendance qu'ont les mélanges renfermant de la silice, à se fritter dans le four.

Nous terminons cette partie de l'histoire de l'outremer en transcrivant textuellement les détails d'une opération industrielle, tels que les a publiés M. Carimantran dans le *Moniteur scientifique*.

SPÉCIFICATION ET NATURE DES MATIÈRES DE LA FABRICATION.

Les matières premières que l'on fait réagir entre elles pour obtenir le bleu d'outremer sont deux métalloïdes, le soufre et le charbon ; deux sels, le sulfate de soude anhydre et le sel de soude du commerce, à 90° alcalimétriques couverts, bien sec; enfin, une matière minérale, c'est le kaolin de Cornouailles (Angleterre) ou l'argile blanche d'Allemagne.

Soufre. — Le soufre doit être aussi pur que possible. A cet effet, il ne faut employer que celui qui a la forme de canons. La fleur de soufre ne convient pas parce qu'elle est acide.

Charbon. — Le charbon de bois, provenant d'essences dures, est choisi en petits morceaux, bien nets, le plus calciné est le meilleur. On donne la préférence à celui des fabriques d'acide pyroligneux. Le gros fraisil ou menu de ces fabriques a toutes les qualités requises.

Sulfate de soude. — Le sulfate de soude doit être anhydre, aussi blanc et aussi exempt de fer qu'il est possible de l'obtenir des fabriques où l'on décompose le sel marin.

Au reste la variété qu'on appelle riche dans le commerce est celle qui convient généralement; mais celle qui, n'étant pas bien calcinée, retient encore de l'acide sulfurique en excès, ne produit qu'un très-mauvais résultat.

Sel de soude. — J'ai dit que le sel de soude doit marquer 90° à l'alcalimètre; de plus il convient de rechercher celui qui est le plus riche en soude caustique. J'ai toujours constaté une grande supériorité de celui des fabriques de Marseille sur les autres provenances commerciales.

Kaolin. — Cette substance nous vient en grande partie du pays du Cornouailles, en Angleterre. On la paye communément de 7 à 8 francs les 100 kilogrammes, poids brut, pour poids net à prendre au port du Havre. On en tire également d'Allemagne; mais je n'ai eu à travailler que sur les sortes de Cornouailles. Ce n'est cependant pas à dire que nos fabricants français soient forcément tributaires de l'Angleterre pour ce produit, car j'en ai rencontré, dans plusieurs de nos départements, des gîtes abondants d'une aussi belle qualité, notamment en quelques localités de la Nièvre, à Arquian, Saint-Pierre le Moustier.

Quoi qu'il en soit, la matière première employée est le kaolin anglais; ce n'est pas, à proprement parler, un kaolin comme celui qui sert à la fabrication de la porcelaine. On sait que cette espèce est en général formée de grains de quartz ou de sable, de petits fragments de silicates à diverses bases et d'une argile kaolinique qui en forme la partie essentielle.

Telle est celle que l'on exploite à Saint-Yriex; elle ne réussit pas pour l'outremer. Le kaolin qui nous occupe n'est simplement que cette argile kaolinique, abstraction faite des

petites quantités de potasse, de soude, d'oxyde de fer et de magnésie, qu'elle présente.

Voici le résultat moyen de plusieurs analyses que j'ai faites, des bonnes sortes de ce kaolin. Elles renferment sur 100 parties :

Eau	13,00
Silice	47,50
Alumine	35,00
Oxyde de fer	1,30
Potasse	2,50
Magnésie et perte	0,70
	100

Mais dans la pratique du métier, on n'a pas besoin de recourir à l'analyse pour s'assurer des qualités de la matière. On l'apprécie aisément aux caractères extérieurs suivants : c'est une poudre blanche agrégée en fragments friables, douce, presque onctueuse au toucher, se laissant polir avec le doigt; malaxée avec l'eau, elle donne une pâte tenace et très-liante. En somme, celle qui est la plus blanche est aussi la meilleure.

Ayant ainsi défini la nature des éléments du bleu, je passe aux manipulations qu'il faut leur faire subir. Nous entrons dans la manufacture. Le travail comprend 14 opérations :

1° La calcination du kaolin;
2° La pulvérisation des composants;
3° La pesée, le mélange ou les masses;
4° L'empotage des masses en creusets;
5° L'enfournement des creusets;
6° La cuite;
7° Le défournement et le dépotage du vert;
8° Le lavage du vert;
9° La dessiccation du vert;
10° La torréfaction et sulfuration du vert ou le bleu;
11° Le broyage du bleu;
12° Le lavage à fond du bleu;
13° La mise aux cuves de dépôts;
14° La dessiccation finale.

LA CALCINATION DU KAOLIN.

Comme l'indique l'analyse précédente, le kaolin renferme jusqu'à 13 p. 100 d'eau chimiquement combinée, et il faut l'en débarrasser complétement, parce que cette eau est tout à fait nuisible à la réaction des composants. A cet effet, on l'introduit et on le tasse modérément dans des creusets en terre réfractaire de $0^m,30$ de hauteur, sur $0^m,20$ de diamètre, qu'on laisse couverts, et que l'on place à cheval les uns sur les autres dans le four même où se fait la cuisson du vert, et dont, par conséquent, je remets la description à cet article. Par raison d'économie, on emploie de préférence, pour cette calcination, les creusets que de trop fortes fêlures rendent impropres à tout autre usage, d'autant du reste, que ces fêlures, en permettant à l'air de pénétrer à travers la matière, n'en facilitent que mieux l'incinération des substances organiques dont la présence est également contraire à la production du bleu. Ainsi disposés, les creusets sont chauffés lentement jusque vers le rouge un peu vif, pendant six heures. On soutient le feu à cette température durant le même laps de temps: puis on laisse refroidir; 30 à 36 heures après, les creusets sont maniables. Le kaolin est parfaitement anhydre, il a pris une teinte légèrement rosée, due à la peroxydation de la très-petite quantité de fer qu'il renferme, mais il est resté friable, et on l'écrase encore facilement entre les doigts. Il devra toujours en être ainsi; autrement, s'il était devenu dur à ne pouvoir être pulvérisé de la sorte, c'est que l'ouvrier aurait poussé la chaleur trop loin, ce qui est nuisible.

Mais je suppose la matière cuite au degré voulu; on la dépote alors, et on la met en réserve pour la broyer au fur et à mesure des besoins. Afin qu'elle ne puisse pas reprendre d'humidité à l'atmosphère, on l'enferme dans des barriques soigneusement foncées qu'on tient en lieu sec. En opérant ainsi avec 360 creusets de la dimension que j'ai indiquée, chargeant chacun $4^k,500$, on obtient environ $1^k,400$ de kaolin anhydre. On a brûlé pour cela de 20 à 22 hectolitres de coke de gaz.

Ce n'est qu'au commencement de la campagne, et seulement

pour se mettre en avance, que l'on fait quatre à cinq cuites de cette force. Après cela, l'on a soin, à chaque cuite de vert, d'y réserver un certain nombre de creusets pour y calciner la quantité de kaolin présumée nécessaire pour l'opération subséquente. Il y a toujours économie à procéder ainsi : 1° parce que l'on n'a pas à craindre d'outrepasser le degré de chaleur nécessaire pour amener le kaolin au point de cuisson convenable, ce point étant justement celui qui donne le vert parfait; 2° parce qu'on place avec avantage ces creusets fêlés de kaolin aux endroits du four où les coups de feu compromettraient la réussite de ceux du vert.

PULVÉRISATION DES COMPOSANTS.

Les composants ne réagissent entre eux qu'à la condition d'avoir été préalablement amenés à un grand état de division et de mélange intime. Leur pulvérisation s'exécute au moyen de meules verticales ou broies dont l'agencement n'offre rien qui diffère de celui des meules à plâtre, à ciment et matières analogues; seulement je dirai que le mieux est de les avoir en fonte; celles de pierre ou de granit ont l'inconvénient de se creuser et de s'user inégalement, tandis que celles de fonte, restant toujours planes, exercent une friction uniforme.

Pour produire journellement 300 kilogrammes de bleu, il convient d'avoir quatre broies, à deux paires de meules chacune de 0m,90 de hauteur sur 0m,22 de large, la première pour le kaolin, la deuxième pour le sulfate de soude et le sel de soude, la troisième pour le soufre et la quatrième pour le charbon, celle-ci entourée d'une cerce pour éviter sa poussière extrêmement volatile autant que désagréable à respirer.

Il faut un homme pour le service de chaque broie. Le soufre, le kaolin, le sulfate de soude et le charbon se laissent facilement pulvériser en tout temps. Il n'en est pas de même pour le sel de soude, substance très-hygrométrique quise pelotonne sous les meules pour peu qu'il fasse humide. On évite cet inconvénient en le tenant chauffé à l'avance sur une plaque de fonte montée sur un fourneau à proximité de la

broie. Les tamis dont on se sert pour passer les matières sont de simples cadres en bois léger de 0m,50 de long, 0m,30 de large avec un rebord de 0m,15, foncées d'une toile en laiton à trame très-fine. Pour éviter les déperditions autant que l'insalubrité des poussières, chacun de ces tamis est placé dans un coffre fermé par un couvercle à charnière; il glisse à frottement doux sur deux coulisseaux savonnés, cloués à quelques centimètres au-dessus de ce couvercle, et l'ouvrier assis lui imprime le mouvement de va-et-vient au moyen d'un manche qui passe par une petite ouverture pratiquée sur le devant de ce coffre.

Chacun des composants étant ainsi réduit : le kaolin et le soufre à l'état de poudre impalpable, le sulfate de soude, le sel de soude et le charbon à l'état de poudre fine seulement, on les met séparément dans les barriques pour l'usage.

LA PESÉE, LE MÉLANGE OU LES MASSES.

On a un arche ou pétrin en bois, on y met :

Kaolin	50 kil.
Sulfate de soude	19
Soufre	25
Charbon de bois	12
Sel de soude	28
En tout	134 k. de mat.

que l'on remue en tous sens avec une petite pelle à main, et pour achever de rendre ce mélange très-intime, après l'avoir ainsi brassé, on le passe sous une broie, et on le tamise avec un tamis à trame moins serrée que ceux ci-dessus décrits. Telle est la composition du bleu, ou, plus exactement, du vert d'outremer. Il n'y a pas à s'écarter de la moindre quantité de ces doses, qu'une longue pratique a déterminées mathématiquement.

En langage d'usine, ce brassin de composition pesant 134 kilogrammes s'appelle une masse, et cette masse remplit 30 creusets. Comme le four est construit pour recevoir 360 de

ces creusets, il en résulte qu'il faut faire successivement 12 masses pareilles, soit 1608 kilogrammes de composition pour avoir la charge d'une cuite.

Il pourrait sembler au lecteur qu'on aurait plus d'avantage de faire d'une seule opération ce brassin de 1608 kilogrammes, plutôt que de s'y prendre à douze fois successives pour l'obtenir. Il n'en est cependant pas ainsi : pour qu'il soit aisé de mêler intimement les matières, il est nécessaire de procéder par petites portions ou masses de la force de celles que je viens d'indiquer plus haut. Car, dès qu'ils sont mis en contact, le soufre et la soude caustique du sel tendent à se combiner pour former du sulfure de sodium. De cette réaction naissante, résulte une élévation de température qui serait assez considérable pour déterminer la fusion, puis l'empâtement et même l'inflammation de la masse, si, trop volumineuse pour être manipulée rapidement en tous sens, on ne pouvait combattre cet échauffement par l'aération d'un brassage énergique.

EMPOTAGE.

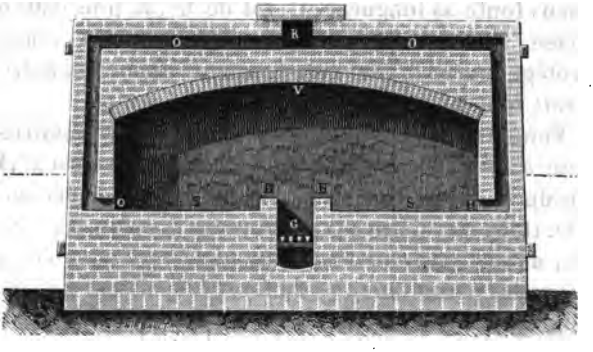
Au fur et à mesure qu'une masse est faite, on l'empote chaude encore, avec cette seule précaution : qu'après avoir rempli les creusets jusqu'au ras du bord, on ne les tasse pas autrement qu'en leur imprimant de légères secousses, sur les flancs (et de la paume de la main), et on les porte au four.

RENFOURNEMENT DES CREUSETS, OU LA CUITE DU VERT.

Le dessin ci-contre représente les particularités du four à cuire les creusets.

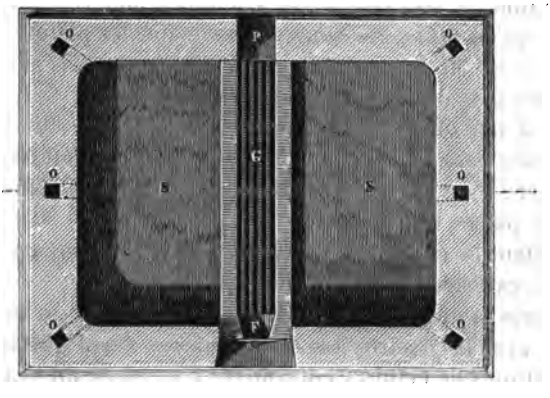
FG, est le foyer. La grille G a 0m,60 de large, sa longueur est égale à celle de la sole, 4 mètres. Elle est composée de quatre rangées de barreaux de forme dite à couteau, ayant chacun 1 mètre de long. La fonte de ces barreaux est choisie de la nature la plus réfractaire.

Les porte-barreaux ou chenets sont fixés à 0m,50 du carrelage, ou sole du cendrier. Une bonne précaution est de donner à cette sole la forme d'une cuvette de 0m,06 à 0m,10 de profondeur, afin d'y entretenir de l'eau pendant l'opération.



La vapeur, en rafraîchissant constamment la grille, l'empêche de fondre, ce qui arrive souvent quand l'ouvrier l'a trop chargée, ou qu'il a négligé de la débarrasser des machefers dont elle est engluée.

S. S. Sole dallée en carreaux réfractaires. Son niveau est



à 0m,40 au-dessus de la grille. Elle mesure 4 mètres de long

et 3 mètres de large (de chaque côté de la grille), ce qui lui donne 16 mètres de superficie, portant, empilés sur cinq à six rangs, jusqu'à la voûte, environ 360 creusets de la dimension de ceux dont nous avons précédemment parlé.

HH. Autel ou hérisson de briques réfractaires bordant la sole dans toute sa longueur. Il est de $0^m,36$ plus haut que le carrelage. Il est d'écran à la première ligne des creusets, et les protége contre la trop grande ardeur du feu qui autrement les ferait tous fondre.

V. Voûte très-serrée en coins et couteaux réfractaires. Elle se lutte à $1^m,60$ au-dessus de la sole, et se ferme à $2^m,10$ au-dessus de la grille du foyer, ce qui fait $0^m,50$ de flèche.

O. O. O. O. etc. Carneaux ou conduits de fumée, de $0^m,15$ carrés, de section transversale, montant verticalement, et par le milieu des parois latérales du four. L'épaisseur de ces murs est de trois briques; arrivés à la hauteur du dessus du carrelage de la voûte V, ces carneaux se coudent perpendiculairement à leur première direction, et viennent aboutir face à face, et deux à deux, dans un conduit ou rampant R collecteur, de $0^m,40$ de section, établi sur le milieu de la voûte, et qui de là donne dans la cheminée.

Comme les vapeurs sulfureuses que dégage la matière des creusets sont aussi délétères pour les hommes que pour la végétation, il faut que cette cheminée soit très-élevée ; le moins qu'on puisse lui donner pour éviter les plaintes du voisinage, c'est 30 mètres, même si l'usine se trouve encore distante de plus de 500 mètres des habitations.

P. est une embrasure de porte de la hauteur d'un homme, pratiquée dans la paroi du fond du four, et qui fait face à celle du foyer : c'est par cette embrasure qu'on entre dans le four pour y placer les creusets.

Pendant la cuite, elle est fermée par un mur en briques sèches, extérieurement crépi de mortier de terre.

D'après la description que je viens de donner, le lecteur familier avec la construction des fourneaux verra que toutes les dispositions de celui-ci concourent à y établir un tirage très-lent, une réverbération uniforme sur la sole, et par suite une température d'égale intensité sur tous les points. Les creusets

étant, comme je l'ai dit, remplis à bords couverts du mélange; on les ferme et on les porte dans le four. Leurs couvercles sont de simples rondelles épaisses de $0^m,015$, faites de la même terre réfractaire, et soigneusement dressées. Il est, en effet, très-important qu'elles s'appliquent en parfaite coïncidence sur l'orifice des vases; autrement, dès le début de la cuite, l'air pénétrant dans leur intérieur y brûlerait le soufre et le charbon; et l'on n'aurait aucun résultat de l'opération.

Par contre on se garde bien de les lutter, car la tension des gaz qui s'échappent de la matière les ferait infailliblement éclater.

On commence l'empilage à partir du pied des murs dans lesquels montent les carneaux, pour finir aux autels.

Les creusets du premier rang sont adossés contre ce mur, équidistants l'un de l'autre d'un intervalle de $0^m,05$ à $0^m,06$, ou seulement à pouvoir y passer aisément la main de côté. Ils sont posés sur leur fond, à même la sole.

Sur ce premier rang, on en bâtit un second, mais en sens inverse, c'est-à-dire que chaque creuset a l'orifice tourné vers la sole, et de manière que son axe passant par le centre de l'intervalle ménagé entre les deux inférieurs qui lui servent de base, sa rondelle s'y appuie solidement et bien également.

On procède de même pour le troisième, le quatrième et le cinquième rang jusqu'à la voûte.

Les creusets du troisième rang reposent donc leur rondelle sur le fond de ceux du second, et ainsi de suite.

Cette manière de monter les piles a pour objet d'établir autour des creusets une continuité de petites arcades par où le calorique circule très-uniformément.

CONDUITE DU FEU.

Le combustible employé est uniquement du coke. Celui des usines à gaz est préféré à toute autre sorte, à cause de la facilité avec laquelle il s'allume, et surtout parce que son ardeur, moins vive que celle du coke, cuit dans les fours, permet

mieux au chauffeur de régulariser la température ; enfin, il encrasse moins le foyer.

Il est tout à fait essentiel à la réussite du vert que, pendant les douze premières heures de la cuite, le feu soit mené avec une extrême douceur. Durant cette période, la température des creusets ne doit pas excéder 250° environ.

A cet effet, on met sur la grille, au milieu, cinq à six pelletées de charbon de bois bien embrasé ; par-dessus on jette du coke concassé en morceaux de la grosseur d'un œuf, et l'on en garnit le foyer dans toute sa longueur, jusque à peu près le tiers de la hauteur de son cuvelage ; cela fait, on mure l'entrée du cendrier jusqu'au premier chenet par un parapet de briques que l'on pose à plat, sans les jointer de mortier.

Au moyen de cet artifice, l'air ne pénétrant sous la grille que difficilement, et en minces filets par les interstices de ces briques, le feu ne se propage qu'aussi lentement qu'il est nécessaire.

Toutes les heures, on jette un rang de briques. A la douzième, le cendrier est ouvert en plein. A ce moment, il faut atteindre le degré de volatilisation du soufre.

L'ouvrier détache alors, à l'aide d'un pique-feu, les mâchefers qui empâtent les parois du foyer et de la grille ; après ce nettoyage, il fait une nouvelle charge de coke jusqu'au tiers de la hauteur du cuvelage.

La vapeur du soufre en ébullition s'enflamme autour des couvercles des creusets. Cette combustion élève rapidement la température, et, six heures après cette deuxième charge, sans avoir besoin de pousser le feu davantage, les parois du four sont rouge-cerise.

Les creusets ont cessé de dégager des flammèches bleuâtres, on fait une troisième charge de coke, qu'on monte cette fois jusqu'aux deux tiers du cuvelage.

A partir de ce moment jusqu'à la quarante-huitième heure, l'ouvrier charge toutes les dix minutes, et ne cesse d'activer son feu par de fréquents dégrillages qu'il pratique, sans ouvrir la porte du foyer, en passant entre les barreaux un ringard à crochet plat, recourbé, et façonné en fer de lance. Comme il est encore d'un mètre plus long que le foyer, pour

la facilité de sa manœuvre, ce ringard est monté sur une roulette qui le transporte, à la volonté de la main, d'un bout à l'autre de la grille.

Enfin, les creusets comme les parois du four reflètent le rouge très-clair, presque blanc : l'opération est alors arrivée à son terme.

On mure de nouveau le cendrier, on repasse de la terre dans toutes les fissures du four, et on le laisse refroidir aussi lentement qu'on l'a chauffé, pendant dix-huit heures. Ce laps de temps écoulé, on abat successivement et d'heure en heure, d'abord chaque rangée de briques du mur du cendrier, ensuite deux à la fois, et par ordre de correspondance, les registres des ouvreaux pratiqués au bas des carneaux ascendants, on éventre le mur de la porte de service du fond.

Toutes ces précautions doivent être minutieusement observées pour ramener les creusets, par graduations insensibles, à la température ordinaire. Un brusque refroidissement les fait gercer. Traités ainsi, ils peuvent résister à trente opérations.

En somme, on peut entrer dans le four 38 heures après qu'on a cessé de chauffer.

DÉFOURNEMENT, ET DÉPOTAGE DU VERT.

Le défournement est un travail extrêmement pénible pour les ouvriers.

L'atmosphère du four est chargée de vapeurs d'acide sulfureux qui affectent douloureusement les yeux et les organes de la respiration. Pour les préserver, autant que possible, de l'action délétère de ce gaz, il faut s'astreindre à s'entourer le nez de linges mouillés.

Exposé au contact de l'air à une température peu élevée au-dessus de l'ordinaire, le vert est pyrophorique. Une fois commencée, sa combustion se propage rapidement, et la couleur se détériore. En conséquence, comme les creusets sont défournés chauds au point qu'on ne peut les manier qu'avec des

tampons, on se garde bien de les découvrir avant qu'ils soient complétement refroidis, ce qui a lieu une heure après leur sortie du four.

Si la cuisson a été conduite avec tous les ménagements voulus, les creusets sont uniformément remplis (à la même hauteur qu'occupait la composition) par un pain d'un vert d'herbe foncé, lustré, à texture grenue, friable, légère et parsemée de marbrures d'un bleu d'azur de toute beauté. Au contraire, a-t-on chauffé trop fort et trop vivement, la masse est caverneuse, scoriacée, dure; la couleur, d'un ton sale, vire au noir, et les veines de bleu ont disparu.

Cependant, si bien dressés et appliqués que soient les couvercles sur l'orifice des creusets, comme, d'autre part, on ne peut les luter par la raison que j'ai exposée, ils laissent toujours de petits interstices par où l'air a pénétré pendant le refroidissement du four; aussi, presque tous les pains sont-ils mouillés à leur surface d'une légère couche de cendres à demi-fritée. C'est du vert désulfuré par combustion et revenu à l'état de silicate aluminico-sodique. A l'aide d'un couteau, l'on détache soigneusement cette croûte d'impuretés.

La matière contractant peu d'adhérence avec les parois du vase, le dépotage en est aisé. Il suffit de lui imprimer quelques secousses de haut en bas pour que le pain se détache d'un seul bloc.

Le produit ainsi obtenu est immédiatement porté sous les meules à composition, et on le broie grossièrement, mais sans le tamiser.

LAVAGE DU VERT.

En cet état, le vert renferme une forte proportion de différents sels, sulfate, sulfite, hyposulfite, chlorure, mono et polysulfure de sodium. Pour le débarrasser entièrement de ces sels qui ternissent sa nuance et lui communiquent l'odeur fétide de l'hydrogène sulfuré, on le lave à fond, à grande eau bouillante par agitation énergique, repos et décantations successives d'heure en heure dans des cuves tronc-coniques appelées

barattes, qui mesurent 1^{m},30 de hauteur, 1 mètre de diamètre au fond et 0^{m},70 à l'ouverture.

L'agitateur est un bâton taillé en forme d'aviron. La décantation se fait au siphon. Lorsque quelques gouttes de la dernière eau de lavage mises à évaporer sur une plaque de verre n'y laissent pas de résidu sapide, le produit est dit purgé. On le laisse alors se bien tasser au fond des barattes pour qu'il rende, en se comprimant, le plus d'eau possible, et, pour achever de l'égoutter, on le jette ensuite sur des filtres. Ce sont des tonneaux à double fond percés de trous et garnis d'une couche de paille recouverte d'une toile à tissu serré.

DESSICCATION DU VERT.

Rien de particulier à dire de cette opération. On la pratique le plus simplement en chauffant le produit dans des chaudières de fonte exposées directement à la flamme d'une grille. La forme de ces chaudières peut varier. Cependant, un plateau formant capsule de 3 mètres de diamètre, avec 0^{m},40 de flèche au centre de sa concavité, offre plus d'aisance à la manœuvre de la spatule qu'une chaudière moins large et plus profonde. Mieux encore est d'appliquer à cette dessiccation la chaleur perdue des fourneaux à torréfacteurs dont je donne le plan à l'article suivant. A cette fin, contre et sur la largeur de la paroi postérieure de chacun de ces fourneaux, au niveau même du carrelage du carneau abducteur de la fumée, et lui faisant suite immédiatement, on construit une galerie qu'on recouvre d'une plaque de fonte à rebords rectangulaires élevés de 0^{m},15 à 0^{m},20. Étalée sur ces plaques, et de temps à autre retournée et labourée au râteau, la pâte se dessèche rapidement et sans frais.

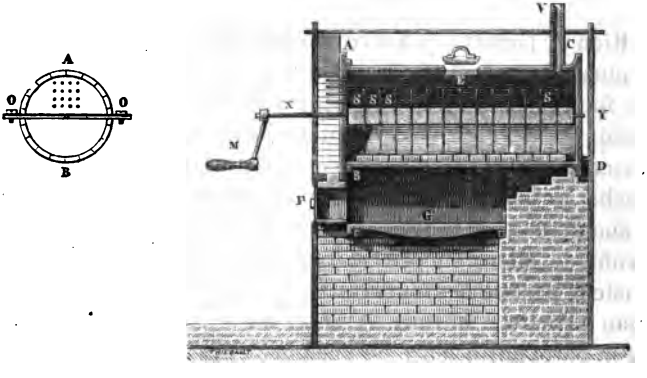
TORRÉFACTION DU VERT OU LE BLEU.

A 110°, le vert est anhydre. Pour le transformer en bleu, il n'y a plus qu'à le griller. Mélangé avec une certaine proportion de soufre dans un courant d'air ménagé, intermittent,

et à une température comprise entre le rouge obscur et le cerise naissant.

C'est encore là une manipulation délicate dont le succès exige de l'ouvrier l'attention la plus soutenue pour ne mettre en jeu, que dans les proportions convenables, ces trois agents, le soufre, l'air et la chaleur, savoir faire de tour de main qu'une longue pratique seule peut apprendre, et devant lequel, jusqu'à présent, la théorie n'a pas de raisons satisfaisantes à donner.

Quoi qu'il en soit, de tous les appareils successivement mis en usage pour le grillage, celui au moyen duquel on l'opère le mieux est le torréfacteur, dont le dessin ci-contre représente toutes les dispositions.



C'est un moufle en fonte, composé de deux pièces demi-cylindriques AB à oreilles OO, réunies à plat joint par des boulons d'assemblage; elles mesurent chacune à l'intérieur $1^m,50$ de long et $0^m,40$ de rayon, avec une épaisseur de $0^m,04$ à $0^m,05$.

Foncées à leur extrémité CD et ainsi superposées, ces deux moitiés de cylindres présentent donc en avant du foyer F une ouverture circulaire de $0^m,80$ de diamètre. La tête de cette ouverture est creusée en gorge annulaire dans laquelle le bord de l'obturateur T vient se loger glaisé et pressé par des clavettes.

Par l'axe de l'appareil passe un essieu XY en fer, carré, de

0m,06, tournant sur ses tourillons qui soutiennent deux coussinets encastrés l'un dans le centre de l'obturateur, l'autre, nécessairement à même hauteur dans les fonds CD.

De 0m,10 en 0m,10, cet essieu est percé de trous ronds soigneusement alésés dans lesquels glissent à frottement doux les tiges des spatules SSS.

Ce système est un agitateur dont la fonction est de brasser le vert pendant toute la durée du grillage. On le manœuvre à bras au moyen de la manivelle, en ne lui imprimant qu'un mouvement demi-circulaire de va-et-vient.

Libres de descendre, de monter et de tourner en tous sens dans leurs trous respectifs, les spatules SS suivent donc en raclant le fond du moufle, et pour que dans leur course elles ne puissent pas laisser entre elles de petits ados qui ne soient point labourés, leurs palettes s'imbriquent l'une l'autre de quelques millimètres.

Le vert se charge par une ouverture carrée E, large à passer une pelle à main, et pratiquée dans le centre du dôme AG. C'est aussi par cette porte qu'on sème le soufre sur la matière à diverses reprises. Pendant le grillage elle est fermée par un couvercle.

Posé sur son fourneau à 0m,40 au-dessus de la grille G, le ventre du moufle seul reçoit directement l'action du feu; le dôme est exposé nu à l'air.

On chauffe au coke, sans toucher à l'agitateur, jusqu'à ce que la matière soit arrivée au rouge sombre. On la brasse alors vivement.

A 0m,20 au-dessus de son bord supérieur, l'obturateur T est percé de seize trous de 0m,02 de diamètre, équidistants de 0m,05, sur quatre rangs, c'est la prise d'air.

Au commencement de l'opération, ces trous sont fermés par des chevillettes en fer, mais, dès que le ventre du moufle prend le cerise naissant, on en débouche un, puis, dix minutes après, un second, et ainsi de suite régulièrement, jusqu'au dernier.

En même temps, cessant d'actionner l'agitateur, l'ouvrier sème sur le vert, par l'orifice E, trois à quatre poignées de soufre en grains de la grosseur d'une fève. A l'arrière du dôme,

une tubulure V, de $0^m,12$ de diamètre, coiffée d'un tuyau de tôle de 4 à 5 mètres, détermine dans l'intérieur de l'appareil un courant d'air rapide. Le soufre entre en fusion, s'allume et se transforme en gaz acide sulfureux, incessamment agitée au milieu de cette atmosphère, la poudre l'absorbe, et sa couleur vire de plus en plus au bleu, jusqu'à ce qu'une dernière projection de soufre l'ait déterminé à passer à l'azur franc : c'est le produit désiré. On laisse alors le moufle se refroidir, mais l'on ne cesse de manœuvrer l'agitateur que quand il ne se dégage plus de flammèches bleues de la masse. Un excès de soufre, qu'on n'aurait pas eu le soin de brûler, donnerait au bleu un ton verdâtre désagréable.

Pendant toute la durée de l'opération, le courant gazeux entraîne une portion notable de poudre verte et bleue extrêmement fine par le tuyau que surmonte la tubulure V : afin de recueillir cette poudre, on oblige le tuyau à déboucher dans une chambre de condensation construite en briques et plâtre, à diaphragmes discontinus, appareil analogue à celui qu'on emploie pour fabriquer le noir de fumée. La poudre se dépose sur ces diaphragmes. A la sortie de cette chambre, les vapeurs sulfureuses sont dirigées dans la grande cheminée de l'usine.

En moyenne, il faut brûler 6 à 7 kilogrammes de soufre pour transformer en bleu les 75 kilogrammes de vert.

BROYAGE DU BLEU.

A la sortie des torréfacteurs, le bleu passe dans des moulins pour y être réduit dans l'eau à l'état de poudre parfaitement impalpable. Ces moulins sont en tous points pareils à ceux qu'on voit dans les fabriques de faïence et de poteries, occupés à broyer les cailloux siliceux et la composition d'émail. J'en donnerai cependant une description succincte.

Pour obtenir régulièrement chaque jour 300 kilogrammes de bleu marchand, il faut avoir dix de ces appareils en fonctions, chacun d'eux est composé d'un fort cuvier en bois de sapin de $0^m,80$ de hauteur sur 1 mètre d'ouverture, carrément assis sur un bâtis de chantier que des crampons scellés dans

les dalles de l'atelier maintiennent inamovibles. Une meule gisante en granit porphyroïde de la texture la plus serrée, ayant $0^m,20$ d'épaisseur, garnit le fond de ce cuvier. Sur elle tourne à frottement une autre meule de même matière et dimension, dite courante, avec deux rigoles de $0^m,05$ de profondeur creusées dans sa face intérieure, et son centre percé d'un œil, ouverture de $0^m,20$ par où s'introduit la couleur à broyer.

Un axe en fer carré de $0^m,07$ commande cette meule courante au moyen d'un étançon scellé en travers de l'œil, et dans lequel son pivot est chaussé, boulonné.

L'extrémité supérieure de cet axe est couronnée par une roue d'angle en fonte à vingt-sept dents en bois, et qu'engrène une semblable roue d'angle du même nombre de dents, placée verticalement sur l'arbre de transmission d'une machine à vapeur.

On charge chaque meule de 30 kilogrammes de bleu, délayé préalablement dans trois fois son poids d'eau froide très-limpide.

La durée de la trituration est de 8 à 12 heures.

On dépense six chevaux de force, et huit quand on fait marcher en même temps les broies à composition.

Lorsque le bleu a atteint le degré de finesse nécessaire, on le retire par un trou de bonde percé au ras de la face supérieure de la meule gisante.

DERNIER LAVAGE DU BLEU.

Pendant la torréfaction du vert, une certaine quantité de son principe colorant (persulfure insoluble de sodium) s'est oxydé et a produit du sulfate, du sulfite et de l'hyposulfite de soude. J'ai dit que la moindre trace de ces sels affadissait la nuance de la couleur; il est donc encore nécessaire de soumettre le bleu à un lavage à l'eau bouillante, même manipulation que pour le vert.

SÉPARATION DU BLEU EN QUATRE NUANCES, OU NUMÉROS ET SÉCHAGE.

Après avoir subi cet épuisement, toute la bouillie de bleu est versée dans une cuve, délayée dans douze fois son poids d'eau la plus limpide et froide, enfin abandonnée au repos pendant douze heures. On trouve alors au fond du récipient un pain à surface dure et polie comme du cristal, d'un bleu d'azur intense, représentant la moitié du poids du produit à obtenir; c'est le numéro 1 comme richesse de teinte.

La liqueur surnageante est décantée au siphon dans une autre cuve. Après un séjour de vingt heures, elle y donne le numéro 2, nuance moins vive que la précédente, mais d'un douci, d'une impalpabilité plus parfaite; c'est le tiers du produit.

On opère de même pour retirer les numéros 3 et 4. Quelques fabricants font un plus grand nombre de sortes en fractionnant semblablement les dépôts de ces quatre décantations principales. Mais la richesse de la couleur va toujours décroissant en raison inverse des numéros d'ordre.

La consommation du bleu d'outremer est aujourd'hui très-considérable.

La peinture artistique du bâtiment et des décors fait plus spécialement usage du numéro 1.

Le numéro 2 est plus recherché par les imprimeurs sur tissus de coton en raison de son extrême finesse. Cette fixation se fait au moyen d'une dissolution d'albumine à laquelle on incorpore le bleu et que l'on coagule en soumettant le tissu imprimé à l'action de la vapeur d'eau.

Le numéro 1 reçoit encore une importante application dans l'art du papetier qui le fait entrer dans la composition des pâtes du papier azuré, et aussi de celui de luxe, afin d'en rehausser la blancheur.

Tout le monde sait aussi que, pour donner au linge fin l'éclat et la fraîcheur du neuf, on le passe après lavage dans une eau chargée de bleu en boule; cet emploi n'était autrefois réservé qu'à l'indigo. Ces boules d'azur sont faites d'un mé-

lange à proportions variables, suivant la qualité de bleu, des différentes sortes avec de la fécule grise, le tout lié en pâte au moyen d'une dissolution de gomme arabique très-forte et chaude. Pétrie et mélangée sur un marbre au moyen d'un rouleau de fer, la matière rendue plastique est façonnée à la main par des femmes et des enfants, en boules de 480, 360 et 120 au kilogramme.

DEVIS ESTIMATIF DES CONSTRUCTIONS ET DU MATÉRIEL D'UNE FABRIQUE DE BLEU D'OUTREMER.

Une halle de 50 mètres de longueur sur 12 de largeur, à un étage.	15,000 fr.
Une cheminée d'usine de 27 mètres	3,000
Quatre fours à cuire	2,400
Quatre torréfacteurs montés sur leurs fourneaux	1,600
Une chaudière de fonte de 8 hectolitrés, montée sur son fourneau	800
Plaques à sécher, environ 1,000 kil. fonte, à 25 fr. les 100 kilos.	250
Un générateur de vapeur à foyer intérieur, timbré à 5 atmosph., force, 10 chevaux, monté avec tous ses accessoires	3,000
Une machine à vapeur de 10 chevaux	3,000
Le mécanisme de la transmission du mouvement aux moulins	2,000
Les 10 cuviers des moulins	300
Les meules desdits	500
Les trois broies à composition	1,500
Les bluteries et accessoires	500
Vingt cuves à laver	300
Tuyauterie, robinetterie, ustensiles divers, garnitures de foyer, brouettes, bascules, etc.	1,000
Deux mille creusets d'Étépigney (Jura), à 80 c. la pièce	1,600
TOTAL	30,750 fr.

Ainsi outillé, on fait aisément trois opérations par semaine, qui coûtent en :

Matières de trois fournées de 12 masses chacune, composées comme je l'ai dit :	
36 masses, à 35f,50 la masse	1,278f 50
Je compte le soufre à 35 fr. les 100 kilog.	
— le kaolin a 7f,50 *id.*	
— le sulfate de soude à 26 fr. *id.*	
— le sel de soude à 50 fr. *id.*	
— le charbon de bois lavé (poussier), à 2f,90 *id.*	
A reporter	1,278f 50

Report.....	1,278f	50
Coke de gaz brûlé aux fours à creusets, 120 hectolitres à 1f,25...	150	00
Coke de gaz brûlé aux torréfacteurs et chaudières, 50 hectolitres à 1f,25, ci.....	62f	50
Charbon de terre au générateur de vapeur, 28 hectolitres à 2f,50	70f	00
Main-d'œuvre, 72 journées d'ouvrier à 3 fr.....	216f	00
Creusets et couvercles hors d'usage, en moyenne.....	15f	00
Éclairage, huile à graisser, terre à luter, et frais divers.....	30f	00
Dépense au TOTAL.....	1,821f	50

Qui produit :

De 2,200 kilog. à 2,500 kilog. de bleu, dont la moyenne est 2,350 kil.

se divisant en :

N° 1 : 1,175 kilog. — N° 2 : 783 kilog. — Nos 3 et 4 ensemble : 408 kil.

Le kilogramme de marchandise en moyenne revient donc, brut, à la fabrique, de 0f,75 à 0f,80.

Il reste à ajouter à ce prix la quotité proportionnelle des frais généraux et de vente.

Le kilog. du	n° 1	se vend de.....	2f,50	à 3f,00
—	n° 2	—	1f,85	à 2f,50
—	n° 3	—	1f,50	à 2f,75
—	n° 4	—	1f,00	à 1f,25

D'après cela il est facile de calculer le bénéfice du manufacturier.

ESSAIS DES OUTREMERS (1).

Mélanges ou impuretés.

Les outremers ne sont guère susceptibles de falsifications. On trouve dans le commerce des azurs, mélanges d'outremer et d'un corps blanc, généralement des albâtres ou du sulfate de baryte. On peut rencontrer l'outremer à l'état de mélange soit avec une couleur rouge pour former du

(1) Communication inédite de M. Iwan Zuber au comité ds Chimie.

violet, soit avec du jaune pour amener au vert, mais cela se reconnaît ordinairement à simple vue.

Essais des qualités. — Les qualités essentielles à rechercher dans un outremer sont *la beauté de la nuance*, *la finesse* ou la ténuité de la poudre, *la richesse colorante*, *la fixité* de la combinaison.

On saisit le mieux la moindre différence dans les nuances en mettant une toute petite parcelle d'une sorte sur un fort échantillon d'une autre et en applatissant avec un couteau ou un plioir, puis en répétant l'épreuve inverse.

La finesse s'apprécie avec quelque habitude, assez exactement, en frottant un peu d'outremer entre deux ongles, ou bien en mettant même poids de plusieurs outremers en suspension dans l'eau dans des éprouvettes pareilles et en notant l'ordre dans lequel ils se déposent; ou bien encore en frottant au doigt un peu de couleur et d'eau sur du papier et en examinant laquelle se délaye le plus facilement et le plus loin sous le doigt. On peut encore frotter à sec et noter la façon dont l'outremer s'étale.

Valeur colorante. — Pour apprécier la valeur colorante d'un outremer et la comparer à celle d'autres produits du même genre, on prend $0^{gr},1$ de chacun des échantillons à essayer et on le mélange intimement et à sec avec 1 gramme de blanc d'albâtre ou autre blanc, la coloration du mélange indique la richesse de l'outremer et fait mieux juger de la nuance. En adoptant un type, on peut ainsi facilement classer les divers produits du commerce (1).

Les modes d'essais ci-dessus indiqués seront presque toujours à compléter en pratique par un essai de fabrication, notamment pour l'impression sur tissu, en fixant à l'albumine et en vaporisant. Certains outremers se comportent autrement qu'on ne devrait s'y attendre et s'altèrent facilement.

(1) Ce mode d'essai a été proposé par M. Barreswill.

L'essai se fait à trois nuances.

Pour le foncé, on prend 250 grammes d'outremer par litre d'eau d'albumine d'œufs.

Pour le moyen, on prend 120 grammes d'outremer par litre d'eau d'albumine.

Pour le clair, on prend 25 grammes.

On coupe l'échantillon imprimé en trois parties.

L'une reste intacte, la seconde est passée à l'eau bouillante et la troisième vaporisée, et l'on compare.

USAGES DE L'OUTREMER ARTIFICIEL.

Cette belle matière colorante a reçu de nombreuses applications.

Elle sert dans la peinture à l'huile, à la miniature et à l'aquarelle, pour les impressions typographiques et lithographiques, les impressions sur tissus, la fabrication des papiers peints, la peinture murale, l'azurage, le bleuissage des étoffes, du linge dans les lessives, du sucre, de l'amidon, des bougies, du papier, de l'apprêt, la coloration de la cire à cacheter, des allumettes. Nous n'insisterons ici que sur ses emplois dans la fabrication des toiles peintes.

Pour l'impression on recherche avant tout la finesse, afin de ne pas user les rouleaux et les râcles ou encrasser la gravure ; l'intensité de la nuance est importante à considérer quand il s'agit de couleurs foncées ; pour les claires on demande à la fois beauté de nuance, richesse colorante et fixité, ce qui est difficile à réunir, car les outremers les plus purs et les plus frais de nuance sont ordinairement les plus altérables et les moins colorants.

COULEURS DÉRIVÉES DU CYANOGÈNE.

Le cyanogène, étudié avec soin par Gay-Lussac, forme la base d'un certain nombre de produits diversement colorés,

parmi lesquels les bleus occupent le premier rang au point de vue des applications.

La présence de ce composé remarquable imprime à tous les corps dans lesquels il intervient comme radical des propriétés communes qui permettent d'en former une classe à part et bien définie.

Les matières colorantes de ce groupe qui doivent particulièrement fixer l'attention de l'industriel sont : le bleu de Prusse ordinaire, le bleu de Prusse soluble et ses dérivés, le bleu de Turnbull insoluble, le bleu de Turnbull soluble, le bleu à l'étain insoluble, le bleu à l'étain soluble, le vert Havraneck ou vert au prussiate de chrome.

Toutes ces préparations s'obtiennent par l'intermédiaire des cyanures jaunes et rouges, que l'industrie livre en quantités considérables ; mais la découverte du bleu de Prusse a précédé celle du cyanure jaune, aux dépens duquel il prend naissance. Elle a été faite par hasard en 1710 par un fabricant nommé Diesbach. Ayant voulu précipiter par du carbonate de potassium une solution de sulfate de fer, il obtint un dépôt bleu. Le carbonate employé pour cette expérience avait été fourni par Dippel, qui s'en était servi à faire des essais sur la génération de l'huile animale qui porte son nom (1); de là la présence accidentelle de cyanure jaune dans ce sel qui à l'état de pureté ne peut produire une semblable réaction.

Les cyanures jaune et rouge, bien que ne constituant pas par eux-mêmes des matières colorées, doivent être rangés dans la classe des substances colorables, susceptibles d'engendrer par des réactions nettes et simples des couleurs proprement dites, et l'étude de ces sels ne peut être détachée de celle des bleus qu'ils fournissent.

Nous aurions encore à mentionner quelques composés colorés tels que ceux qui dérivent de l'action des sulfocya-

(1) Berzelius, *Traité de chimie*, t. III, p. 558.

nures sur les sels ferriques ou des nitroprussiates sur les sulfures alcalins, mais les belles teintes rouges et violettes qui les distinguent ne sont pas, très-probablement, susceptibles de recevoir des applications.

Cyanogène. — Le cyanogène, ou générateur des couleurs, résulte de l'union du carbone et de l'azote, dans les rapports de 1 atome de carbone ou 12 parties et de 1 atome d'azote ou 14 parties. Son poids atomique est donc 26 et représenté par CAz. Sa molécule, composée de deux atomes, pèse 52. Dans beaucoup de circonstances il fonctionne comme radical susceptible d'être transporté par double échange d'un composé à l'autre, sans que sa nature complexe soit accusée en rien. Dans toutes ces réactions on peut représenter l'atome de cyanogène par un symbole de corps simple ou par Cy. D'autres fois, il subit des dédoublements qui ne permettent plus de laisser dans l'ombre le carbone et l'azote dont il est composé.

On obtient le cyanogène libre en chauffant le cyanure de mercure ou d'argent; le métal reste, tandis que le cyanogène se dégage sous forme d'un gaz incolore, d'une odeur forte et irritante qui provoque le larmoiement. Ce corps fonctionne comme radical monoatomique; en se substituant, atome pour atome, à l'hydrogène des types généraux (H^2,H^2O,ClH,AzH^3), il engendre l'acide cyanhydrique CyH, l'acide cyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}O$, le chlorure de cyanogène CyCl, la cyanamide AzH^2Cy.

La synthèse directe du carbure d'azote n'a réussi par aucun des moyens tentés pour la réaliser, mais, toutes les fois que l'on met le carbone et l'azote en présence, dans des conditions telles qu'il puisse se former un cyanure alcalin, l'union des trois éléments (carbone, azote, métal alcalin), s'effectue. C'est ainsi que l'on obtient les cyanures :

1° En chauffant au rouge une matière azotée animale avec du potassium ou du sodium.

2° En chauffant au rouge vif ces mêmes substances ou le charbon azoté qui dérive de leur calcination avec des carbonates anhydres de potassium, de sodium, de baryum.

3° En dirigeant un courant d'azote sur un mélange incandescent de charbon et de carbonate de potassium ou de baryum.

4° Par l'action de l'ammoniaque gazeuse sur du charbon chauffé au rouge.

Dans les procédés 2 et 3 on peut admettre que le carbone réduit les carbonates et que le métal alcalin détermine l'union du carbone et de l'azote libre ou naissant.

La réaction de la quatrième méthode est exprimée par l'équation

$$4AzH^3 + C^3 = 2(CyAzH^4) + CH^4.$$

Le cyanure de potassium engendré ne peut être industriellement séparé des matières étrangères avec lesquelles il reste mélangé ; il est en effet trop soluble et trop altérable dans l'eau. On arrive à de meilleurs résultats en utilisant la propriété de ce corps de former avec les cyanures métalliques et notamment avec le cyanure ferreux des combinaisons doubles, beaucoup plus stables et faciles à amener à l'état de cristaux.

En pratique, si nous laissons momentanément de côté la nouvelle méthode de MM. Margueritte et de Sourdeval, fondée sur l'emploi de la baryte, on peut dire que le produit cyanique qui sert de matière première à la préparation de tous les autres, et qui sort des usines, est le cyanure jaune dont nous allons nous occuper en premier lieu.

CYANURE JAUNE.

Synonymes. Prussiate jaune de potasse, sel de sang lixiviel, cyanure ferroso-potassique, ferro-cyanure de potassium.

Il est remarquable par la beauté et le volume des cristaux.

Sa composition envisagée sans préoccupation théorique est exprimée par la formule

$$Cy^6FeK^4 + 3H^2O$$

Cy^6.....	156	Carbone.	72	36,391	17,045
		Azote...	84		19,886
$Fe_{\prime\prime}$.....	56			13,257	
K^4.....	156,4			37,026	
$3H^2O$...	54			12,784	
	422,4			99,998	

On voit que le cyanure jaune renferme les éléments de quatre molécules de cyanure de potassium et d'une molécule de cyanure ferreux; comme de plus il se forme par l'union directe de ces deux composés binaires, et que sous l'influence de la chaleur il se décompose en cyanure alcalin, en carbone, azote et fer, qui sont les produits de destruction du cyanure de fer, les chimistes partisans de la théorie dualistique ont été conduits à l'envisager comme un cyanure double ferroso-potassique. Plusieurs propriétés fondamentales sont en complet désaccord avec cette opinion.

En effet, dans le cyanure jaune, les caractères analytiques et physiologiques du fer et des cyanures alcalins sont complétement masqués, tandis que le potassium précipite par ses réactifs ordinaires. On peut, de plus et avec la plus grande facilité, remplacer, par double échange, le potassium par un autre métal ou par de l'hydrogène.

D'après cela, le prussiate jaune se comporte plutôt comme un composé de quatre atomes de potassium, avec un radical tétratomique (Cy^6Fe), le ferrocyanogène, et ne représente qu'un des termes de toute une série de corps connus sous le nom de ferrocyanures, dont la formule générale est

$$(Cy^6Fe)_{IV}M^4,$$

H = M ou un métal quelconque.

Par le refroidissement de ses solutions aqueuses, le cyanure jaune se dépose sous forme de volumineux cristaux appartenant au système tétragonal. Les faces dominantes sont celles de l'octaèdre primitif, avec les faces du prisme qui tronquent les arêtes de la base et les bases du prisme tronquant les sommets. Ils sont jaune-citron, flexibles et transparents, non efflorescents, d'une saveur salée et amère.

Ce sel est soluble dans quatre parties d'eau froide et dans un peu plus de son poids d'eau bouillante.

L'alcool concentré ne le dissout pas et le précipite de ses solutions aqueuses. La densité de la solution saturée à 8° est 1,130; la densité du sel est 1,833. A 100°, il perd son eau de cristallisation et sa transparence; chauffé au rouge sombre, à l'abri de l'air et après dessiccation complète, il fond en se décomposant, dégage de l'azote et laisse un résidu de cyanure de potassium et de carbure de fer C^2Fe; mais, pour peu que le sel retienne de l'humidité et reçoive l'action de l'oxygène, on verra en même temps se produire de l'acide carbonique et de l'ammoniaque.

Un mélange de huit parties de cyanure jaune sec et de trois parties de carbonate de potassium, donne, par la fusion du cyanure de potassium, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et du peroxyde de fer.

$$4(Cy^6FeK^4) + {}^4\left\{\begin{matrix}(CO)_{\prime\prime}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2\Big\} = 4Cy^6K^6 + \left.\begin{matrix}(Fe^2)_{VI}\\(Fe^2)_{VI}\end{matrix}\right\}O^6 + 2Co^2 + 2CO$$

Un semblable mélange, calciné au contact de l'air ou d'un agent oxydant, fournit du cyanate de potassium, du peroxyde de fer et de l'acide carbonique.

La lumière solaire décompose le cyanure jaune cristallisé et ses solutions; il se dégage de l'acide cyanhydrique, avec dépôt de peroxyde de fer ou de bleu de Prusse, selon les conditions dans lesquelles on se place; en même temps, le liquide prend une réaction alcaline.

L'électrolyse d'une solution de prussiate jaune fournit au

pôle positif du cyanure rouge, et au pôle négatif de l'hydrogène et de la potasse. Les choses se passent donc comme si l'eau seule était décomposée; mais l'oxygène naissant, au lieu d'apparaître à l'électrode positive, transforme le cyanure jaune en cyanure rouge et en potasse.

A froid, les acides un peu énergiques (acides chlorhydrique, sulfurique étendu, tartrique) enlèvent par double échange le potassium au sel, et le remplacent par une quantité équivalente d'hydrogène, en donnant naissance à de l'acide ferrocyanhydrique dont il sera question plus loin; sous l'influence de la chaleur, ce dernier se décompose et dégage de l'acide prussique.

1 partie de cyanure et 9 parties d'acide sulfurique monohydraté, chauffées ensemble, donnent un vif dégagement d'oxyde de carbone avec production simultanée de sulfates de potassium, d'ammonium et de fer; ce dernier, s'oxydant aux dépens de l'acide sulfurique, qui est ramené à l'état d'acide sulfureux, donne du sulfate ferrique, et par conséquent de l'alun de fer.

La première réaction peut se formuler ainsi :

$$(C^6Az^6)FeK^4 + 3\left.\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + 6H^2O = 5CO + 6AzH^3 + 2\left.\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \ldots$$
$$+\left.\begin{matrix}SO^2\\Fe_{''}\end{matrix}\right\}O^2$$

Par la distillation d'un mélange de ferrocyanure de potassium et d'acide sulfurique étendu, on prépare de l'acide cyanhydrique, et il reste dans la cornue une matière blanche, légèrement bleuâtre, considérée d'abord comme du protocyanure de fer; mais elle retient énergiquement du potassium; sa composition est représentée par la formule :

$$Cy^6Fe^2{}_{''}K^2 = (Cy^6Fe)_{IV}K^2Fe_{''}$$

ferrocyanure de fer et de potassium.

211,4 parties de sel donnent, avec 108 à 115 d'acide mo-

nohydraté et une quantité suffisante d'eau, 33,9 à 40,1 p. 100 d'acide prussique anhydre et 74,6 à 75,23 de résidu blanc.

Tous les agents susceptibles de fournir de l'oxygène naissant, ainsi que le chlore, le brome, l'iode, enlèvent au cyanure jaune un atome de potassium, et le transforment en cyanure rouge ou ferri-cyanure, d'après l'équation :

$$2[(Cy^6Fe)K^4] + O \text{ ou } Cl^2 = 2[(Cy^6Fe)K^3] + K^2O \text{ ou } 2ClK.$$

L'ozone, les acides iodique, chlorique, un mélange de chlorate et d'acide chlorhydrique étendu, l'acide chromimique, les chromates neutre et acide de potassium, le peroxyde de manganèse, un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique étendu, le peroxyde de plomb, l'acide bismuthique, le perchlorure de fer, etc., sont dans ce cas.

L'acide azotique donne aussi du cyanure rouge ; mais, employé en excès et à chaud (2 p. ac. nitrique pour 1 p. de sel), il décompose plus profondément. Dans ce cas, il se dégage du cyanogène, de l'azote, du protoxyde d'azote, de l'acide carbonique, et il se forme de l'azotate de potassium et de l'azotate de fer au maximum. Si l'action n'est pas poussée aussi loin, on obtient de l'acide nitroprussique $Cy^5(AzO)FeH^2$. Le cyanure jaune, fondu avec du soufre, se change en sulfocyanure de potassium $\left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}S$ et sulfocyanure de fer.

Les solutions de ce sel dissolvent beaucoup d'iode, et dégagent ensuite à chaud de l'iodure de cyanogène.

Un grand nombre de sels métalliques précipitent les solutions de cyanure jaune. Ces précipités sont tantôt incolores (sels de magnésie, d'alumine, de zinc, de cadmium, de fer au minimum, de manganèse, de bismuth, d'antimoine, d'étain au minimum et au maximum, de plomb, d'argent, de mercure au maximum et au minimum); d'autres fois, ils of-

frent une coloration caractéristique pour le métal qui les fournit, savoir :

Cobalt.....	vert jaunâtre.
Cuivre.....	brun-rouge.
Urane au minim.	brun clair.
Urane au maxim.	brun foncé.
Fer au maximum.	bleu (bleu de Prusse).

Pour les métaux monoatomiques, comme l'argent, le précipité est produit par la substitution de quatre atomes de métal aux quatre atomes de potassium ; souvent l'échange n'est pas complet, et le dépôt retient du potassium. Avec les métaux polyatomiques, la réaction paraît plus complexe ; mais, en réalité, elle est encore le fait d'un double échange entre les métaux des deux sels mis en présence.

Ainsi, pour comprendre ce qui se passe entre le cyanure jaune et les sels de sesquioxyde de fer, il faut se rappeler que le fer a deux poids atomiques, l'un

$Fe_{\prime\prime} = 56$, que nous appelons ferrosum ; l'autre

$(Fe^2)_{VI} = 112$, le ferricum, qui est hexatomique.

L'équation qui représente la formation du bleu de Prusse devient alors

$$3[(Cy^6Fe)K^4] + 2[Cl^6(Fe^2)_{VI}] = (Cy^6Fe)_{IV}{}^3(Fe^2)_{VI}{}^2 + 12lcK$$

tandis que celle qui rend compte de la formation du précipité blanc donné par les sels ferreux est

$$(Cy^6Fe)K^4 + 2(Cl^2Fe_{\prime\prime}) = (Cy^6Fe)Fe^2{}_{\prime\prime} + 4ClK.$$

Préparation du cyanure jaune. — Le cyanure jaune peut se former dans les circonstances suivantes :

1° Addition du protocyanure de fer à une solution de cyanure de potassium.

2° Action de l'acide ferrocyanhydrique sur l'hydrate ou le carbonate de potassium.

3° Action d'une solution de cyanure de potassium sur l'hydrate de protoxyde de fer, avec mise en liberté d'hydrate de potasse.

4° Par le mélange du cyanure de fer avec l'hydrate de potasse, avec production de protoxyde de fer.

5° Action de l'hydrate de potasse sur le bleu de Prusse ordinaire ou le bleu de Turnbull.

6° Action de la potasse sur les ferrocyanures métalliques en général.

7° Action du cyanure de potassium dissous dans l'eau sur le fer. En l'absence de l'air et à chaud, il se dégage de l'hydrogène.

$$Fe_n + 6CyK + H^3O = Cy^6FeK^4 + K^2O + H^2.$$

En présence de l'air, il y a absorption d'oxygène.

8° Action du cyanure de potassium sur le sulfure de fer. Du sulfure de potassium devient libre.

9° Mélange d'un sel ferreux avec une solution de cyanure de potassium.

Le procédé (1) géneralement suivi pour la préparation industrielle de ce corps est fondé sur la production du cyanure de potassium, par la fusion des matières animales avec du carbonate de potassium, et sur la transformation ultérieure du cyanure alcalin en ferrocyanure par le fer métallique. Le carbonate de potasse est chauffé au-dessus de son point de fusion dans des fours à réverbère, dont la sole ou cuvette est en fonte épaisse, et on ajoute par portions une quantité suffisante soit de charbon azoté provenant de la distillation sèche des matières animales, soit les matières animales elles-mêmes (dans ce cas, le dégagement de gaz est plus abondant et le refroidissement plus considérable), ainsi que du fer en limaille.

(1) Gentele, *Dingler's polytechnisches Journal*, t. LXI, p. 289. Hoffelmeyer et Prückner, *Annal. der Pharm.*, XXIII, 160.

La masse se boursoufle et laisse échapper beaucoup d'acide carbonique, d'hydrogène carboné, etc. La fusion étant devenue tranquille, on fait écouler le produit liquide. Après solidification et refroidissement, il est concassé en petits fragments et traité par l'eau tiède, jusqu'à ce que la densité du liquide soit de 1,148. On laisse reposer et on décante. Le résidu est repris encore deux fois par l'eau, en chauffant à la fin jusqu'à l'ébullition.

Il est bon d'ajouter au liquide une certaine proportion d'acétate de fer, dans le but de faire passer le cyanure de potassium resté libre à l'état de ferrocyanure; il se forme ainsi une quantité équivalente d'acétate de potassium.

Les dernières eaux de lavage, trop faibles, peuvent servir à de nouveaux épuisements; le résidu insoluble constitue un bon engrais, et jouit aussi de propriétés décolorantes.

Les liquides des trois épuisements, clarifiés par décantation, sont évaporés à 95° au plus, jusqu'à une densité de 1,27, et versés dans les cristallisoirs. L'eau mère des cristaux est concentrée de nouveau à 1,49 de densité et fournit un second dépôt de cyanure; enfin, les derniers liquides évaporés à sec donnent un résidu qui est employé comme potasse dans des opérations subséquentes. Les cristaux sont égouttés, redissous à chaud et purifiés par une nouvelle cristallisation.

Pour 10 parties de carbonate de potasse, on emploie ordinairement 10 parties de matières azotées non carbonisées et 8 parties seulement de charbon azoté.

Le cyanure de potassium est engendré dans la première phase de l'opération par deux voies différentes.

D'un côté, le carbonate d'ammonium qui tend à se former réagit sur le carbonate de potassium, et, d'un autre, le charbon azoté donne directement, avec le carbonate alcalin, du cyanure de potassium; aussi a-t-on observé que le rendement est plus grand avec les matières non préalablement carbonisées.

La masse en fusion ne peut renfermer du ferrocyanure de potassium tout formé ; ce dernier sel est, en effet, décomposé à une température moins élevée que celle qui est nécessaire dans cette opération. De plus, lorsqu'on épuise le produit brut par de l'alcool bouillant, on peut en retirer tout le cyanogène à l'état de cyanure alcalin. Si, au contraire, on traite par l'eau, ou bien encore si on mélange le cyanure alcalin extrait par l'alcool, avec le résidu et de l'eau, on retrouve, au bout de très-peu de temps, tout le cyanogène à l'état de ferrocyanure. Il résulte de là que le prussiate prend naissance au moment où commence la dissolution aqueuse. Ce phénomène s'explique par la présence du fer métallique divisé contenu dans la fritte, et par celle du sulfure de fer. Le sulfure de fer dérive de l'action du sulfure de potassium produit par la réduction du sulfate mélangé à la potasse impure du commerce (18-12 p. 100), sur le fer de la cuvette ou sole du four. Il se forme du sulfure double de fer et de potassium, très-fusible, qui reste disséminé dans la masse. On explique ainsi la rapide usure des vases en fonte. Dans la plupart des cas, la proportion de fer ajoutée ou enlevée aux parois inférieures du four n'est pas suffisante pour transformer tout le cyanure alcalin en prussiate. Pour obvier à cet inconvénient, on ajoute au produit du lessivage soit du fer, soit du sulfure de fer, ou mieux encore du vitriol vert, dont on continue l'addition jusqu'à ce que le précipité noir de sulfure de fer engendré par l'action du sulfure alcalin cesse de se redissoudre.

Il est nécessaire d'ajouter au carbonate fondu 12 à 20 p. 100 de limaille de fer, selon la richesse en sulfate, afin que tout le sulfure alcalin puisse se changer en sulfure double ; car autrement l'excès donnerait lieu à la production de sulfocyanure perdu pour la génération du prussiate. S'il y a accès d'air, une partie du cyanure se change en cyanate, se décomposant plus tard en ammoniaque et carbonate de potassium, sous l'influence de l'eau.

Cette théorie de la préparation du cyanure jaune a été produite par M. Liebig (1).

Runge (2) émet une opinion diamétralement opposée.

D'après ce chimiste, une cuite préparée avec 100 livres de carbonate de potassium, 400 livres de corne calcinée et 10 livres de fer ne cède à l'alcool mélangé de son volume d'eau qu'une quantité insignifiante de cyanure de potassium, tandis que l'eau seule dissout beaucoup de cyanure jaune. D'après cela le ferrocyanure existerait dans le produit brut.

M. L. Gmelin (3) dit que la fritte de la fabrique d'Otto-Pauli, à Ettling, ne cède à l'alcool à 36° que du sulfocyanure et de la potasse caustique sans cyanure, tandis que ce même liquide étendu de la moitié de son volume d'eau enlève beaucoup de prussiate.

Les recherches plus récentes de MM. Brunquell, Kumrodt, Nöllner, Græger et R. Hoffmann, ont donné entièrement raison à la théorie de Liebig et ont éclairci l'histoire chimique de cette fabrication (4).

Le reproche le plus grave que l'on puisse faire au procédé ordinaire, c'est qu'il fournit relativement très-peu de cyanure, si l'on tient compte de la grande quantité de matières premières employées. Une forte proportion de l'azote de la matière animale n'intervient pas dans la réaction et une faible part de la potasse entre en combinaison.

Tous les efforts tentés pour en augmenter le rendement ont échoué, et les fabricants ont dû se contenter de recher-

(1) *Annal. der Pharm.*, t. XXXVIII, p. 20.

(2) Poggendorff's *Annal.*, LXVI, p. 95.

(3) Gmelin, *Handbuch der Chemie*, t. IV, p. 366.

(4) Brunquell, *Preuss. Verandlungen*, 1856, p. 30 et, Wagner's *Jahresbericht*, 1856, t. II, p. 102. — Kamrodt, *Wagner's Jahresbericht*, 1857, p. 139. — Nöllner, *Ann. der Chemie und Pharmacie*, CVII, p. 8 ; CXVII, p. 238. — Gräger, *Ann. der Chemie und Pharmacie*, CXIII, p. 81. — A. W. Hofmann, *Rapport du jury international de* 1862, p. 59.

cher les moyens d'utiliser les produits secondaires, en recouvrant l'azote sous forme de carbonate d'ammonium et la potasse à l'état de sulfate.

A côté de cette méthode, que l'on peut appeler ancienne, viennent s'en placer d'autres de date plus récente, et dont quelques-unes promettent des résultats avantageux au point de vue pratique. Nous empruntons les données suivantes au rapport de M. W. Hofmann.

Lors de la distillation de la houille, dans la fabrication du gaz de l'éclairage, la plus grande partie de l'azote qu'elle renferme, s'échappe sous forme d'ammoniaque et une faible proportion seulement se combine au carbone pour donner du cyanogène.

On a cherché à utiliser les composés cyaniques qui prennent naissance dans ce cas.

On doit à M. Mallet les premiers essais de préparation des prussiates au moyen des résidus du gaz de l'éclairage (1847). M. Gauthier Bouchard a régularisé le procédé industriel.

Le cyanure d'ammonium qui dérive de la décomposition sèche de la houille se condense en partie avec l'eau dans les réfrigérants, mais une autre portion est entraînée et doit se retrouver dans les épurateurs. On épure à cet effet le gaz avec un mélange de sulfate de fer, de peroxyde de fer et de sable. Il se forme du cyanure de fer, du sulfate d'ammonium, du sulfocyanure d'ammonium et du protosulfure de fer. Le dernier repasse au contact de l'air à l'état de sulfate ferrique. En épuisant la masse brute par l'eau on élimine le sulfate d'ammonium et les sulfocyanures; le résidu mélangé à de la chaux et traité par l'eau froide cède à ce dissolvant du ferrocyanure de calcium, qu'il suffit de précipiter par du carbonate de potassium, pour avoir du prussiate jaune ordinaire. Cette dernière substitution est sans importance capitale et pèche au point de vue économique; car ce n'est pas le métal, mais le ferrocyanogène qui est l'élément important; mais jusqu'à présent on est habitué à l'usage du sel de potassium,

dont la beauté et la netteté des cristaux semblent un gage de pureté.

D'après les observations de M. W. Hofmann, le bleu de Prusse fourni par le ferrocyanure de calcium a moins d'éclat que le bleu ordinaire.

On sait par les intéressantes observations de MM. Desfosses, Thomson, Bunsen et Fownes (1) qu'un mélange de charbon et de carbonate de potassium, chauffé au rouge, fixe l'azote libre et donne du cyanure de potassium facile à transformer ultérieurement en prussiate.

Cette réaction a été utilisée par MM. Possoz et Boissière (2), qui ont préparé et préparent encore du cyanure jaune en n'employant que de l'air atmosphérique comme source d'azote. Malgré des recherches persévérantes et de grandes dépenses, ces messieurs ne sont pas encore arrivés à rendre leur procédé réellement industriel et capable d'être substitué à l'ancien. Les essais ont été tentés assez en grand pour que l'on ait pu fabriquer 100 kilogrammes de produit par jour. La principale cause d'insuccès réside dans la faible proportion de cyanure qui se forme comparativement à la masse de charbon potassé ; de là une quantité énorme de matériaux à soumettre au lessivage.

Nous extrayons les détails suivants de l'ouvrage de M. Girardin.

Du charbon de bois concassé, imprégné de 30 p. 100 de bonne potasse d'Amérique est placé dans un cylindre vertical en grosses briques réfractaires. Ce cylindre de $0^m,50$ de diamètre intérieur et d'une longueur de plus de 3 mètres, est chauffé au rouge blanc. Au moyen d'une pompe aspirante et foulante on y projette de l'air chaud qui a traversé du coke incandescent et qui ne contient plus que de l'azote et de

(1) Bunsen, *Rapport du jury international* de 1845, p. 185. — Fownes, *Jokn. für praurt. Chemie*, XXVI, p. 412.

(2) *London journ. of arts*, 1845, p. 380, et patent n° 9985, 13 décembre 1843.

l'oxyde de carbone. Au bout de dix heures le carbonate est en grande partie converti en cyanure (?). La masse calcinée est refroidie et traitée par l'eau et du carbonate de fer naturel (fer spathique); c'est alors qu'il se forme du cyauure jaune.

M. Kamrod (1) propose de remplacer l'azote de l'air atmosphérique par de l'ammoniaque obtenue, soit par la carbonisation des matières azotées, soit dans la préparation du noir animal ou enfin par toute autre méthode. La production du cyanure par l'action de l'ammoniaque sur le charbon potassé est beaucoup plus facile et plus abondante qu'avec l'azote. Rappelons à cette occasion que MM. Langlois et Kuhlmann ont observé que la réaction du charbon seul sur l'ammoniaque donne du cyanure d'ammonium et du gaz des marais. M. Brunquel fait réagir le cyanure d'ammonium ainsi engendré sur le sulfate de fer; de là production de sulfate d'ammoniaque et de cyanure de fer que l'on convertit facilement en ferrocyanure de potassium par les carbonates.

MM. Margueritte et de Sourdeval (2) ont cherché à remplacer le potassium par le baryum dans les diverses méthodes de cyanuration. La substitution de la baryte caustique fixe et infusible présente plusieurs avantages.

Ainsi dans les procédés par l'air ou l'ammoniaque, la masse reste poreuse et beaucoup plus perméable. Aussi la réaction se propage-t-elle infiniment mieux; les vases sont moins sujets à être corrodés et la température n'a pas besoin d'être aussi élevée.

Le carbonate de baryum est mélangé avec 30 fois son volume de charbon, de goudron, de résine ou de coke et fortement calciné. Le charbon barytique sert alors comme le charbon potassé. Le cyanure de baryum une fois produit peut

(1) *Preuss. Verhandl.* (1857), p. 153.
(2) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LIV, p. 1100.

facilement être converti en ferrocyanure de baryum ou de potassium ou en bleu de Prusse.

M. Gelis (1) prépare le cyanure jaune en se fondant sur une série de réactions très-nettes, très-élégantes et qui ont l'avantage de n'exiger ni le concours d'appareils dispendieux, ni celui de hautes températures.

Ces réactions les voici :

Le sulfure de carbone agité avec une solution de sulfure d'ammonium donne du sulfocarbonate d'ammonium

$$\left.\begin{matrix}(CS)_{\prime\prime}\\ 2\,AzH^4\end{matrix}\right\}S^2.$$

Celui-ci chauffé à 100° avec du sulfure de potassium se change en sulfocyanure de potassium, sulfhydrate d'ammonium et hydrogène sulfuré. Ces deux derniers corps expulsés par la distillation servent à régénérer le sulfocarbonate.

Enfin le sulfocyanure mélangé à du fer divisé et chauffé peu de temps au rouge sombre, puis repris par l'eau, fournit du cyanure jaune, du sulfure de fer et du sulfure de potassium.

Telles sont en résumé les méthodes variées proposées pour la préparation industrielle du cyanure jaune. Malgré leur nombre, la première sert encore à fournir la plus grande partie du produit consommé.

Impuretés et essais du prussiate. — Grâce à la beauté et au volume de ses cristaux, ce sel ne peut être sujet à la fraude ; mais malgré cette apparence de pureté il renferme des quantités très-sensibles de sulfate et de carbonate de potassium, dérivant du mode de préparation. Pour le purifier on le dissout dans peu d'eau chaude et on laisse se former un premier dépôt de cristaux qui renferment la majeure partie du

(1) *Brochure soumise au jury international* de 1862. *Moniteur scientifique* du docteur Quesneville, 1861.

sulfate ; l'eau mère est précipitée par l'alcool et le précipité lavé à l'alcool est redissous une seconde fois dans l'eau et recristallisé.

On voit d'après cela que le fabricant peut avoir de l'intérêt à titrer le sel qu'il emploie. Parmi les nombreuses méthodes qui se présentent à l'esprit pour le dosage d'un sel qui donne des réactions si variées, nous choisirons celle proposée par M. Jacquemin. Elle a l'avantage d'être volumétrique et facile à mettre en pratique.

Le chlore et les hypochlorites transforment le cyanure jaune en prussiate rouge et le terme de la réaction est accusé par l'absence de précipité par les sels ferriques. On doit disposer 1° d'une solution normale de cyanure jaune contenant 20 grammes de sel sec et pur par litre; 2° d'une liqueur millième obtenue en étendant de $0^m,50$ cubes de la première; 3° d'une solution de chlorure de soude étendue de telle façon qu'elle corresponde à peu près à son volume de la première liqueur. On détermine exactement la coïncidence par une expérience préalable, en opérant comme nous allons l'expliquer pour un essai.

On prélève dans la masse à doser quelques échantillons que l'on réduit en poudre, et on pèse 20 grammes qu'on dissout dans un vase jaugé de manière à en faire 1 litre. On verse au moyen d'une pipette graduée, $0^m,50$ cubes de ce liquide dans un vase à précipité, et on y ajoute quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur ; avec la burette on y fait tomber le chlorure de soude. Lorsqu'on croit approcher du point d'entière transformation, on s'assure à chaque nouvelle addition de l'état du liquide, en en plaçant une goutte sur une soucoupe en porcelaine, et en y ajoutant une égale quantité d'un sel ferrique pur; dès que la coloration bleue cesse de paraître, l'opération est terminée et on lit sur la burette le nombre de divisions employées.

Soient V le volume de la liqueur titrée d'hypochlorite correspondant à $0^l,50$ de liqueur normale de cyanure, V' le vo-

lume employé dans l'essai pour la conversion du prussiate jaune en prussiate rouge, la formule

$$X = \frac{V'}{V}$$

donne le poids de cyanure réel contenu dans 1 gramme de sel.

Le résultat obtenu peut indiquer un titre pondérable trop élevé, car la dernière division n'a été souvent employée qu'en partie pour la production de l'effet. On arrive à une exactitude plus grande en faisant usage de la liqueur millième. On en laisse tomber dans le vase à essai 1 centimètre cube et on s'assure par une goutte si la coloration bleue reparaît par les sels ferriques. Dans le cas négatif on continue les additions par centimètres cubes jusqu'à ce que la coloration bleue reparaisse. Soit v le volume de la liqueur millième employée, la formule devient alors

$$X = \frac{V'}{V} - v.$$

Ce dosage volumétrique est également applicable à la recherche de la teneur en cyanoferrure d'un liquide quelconque (1).

Usages. — Le cyanure jaune sert dans la teinture en bleu de la laine, de la soie et du coton, dans la production des bleus et verts vapeurs sur tissus, à la fabrication des bleus de Prusse, du cyanure rouge, du cyanure de potassium. Il est employé en galvanoplastie, dans l'aciérage du fer et enfin comme réactif dans les laboratoires surtout pour déceler le fer et le cuivre, ainsi que pour la préparation de l'acide cyanhydrique.

Les ferrocyanures qui pourraient, avec certains avantages, remplacer le sel de potassium dans ses applications indus-

(1) Jacquemin, *Thèse pour le doctorat ès sciences*, Strasbourg, 1860.

trielles sont : les ferrocyanures de sodium, d'ammonium, de baryum, de calcium et l'acide ferrocyanhydrique ou ferrocyanure d'hydrogène. Quelques mots sur chacun de ces corps sont donc nécessaires ici. Nous remarquerons, pour abréger, que les propriétés qui dépendent du radical ferrocyanogène leur sont communes avec le cyanure jaune.

Ferrocyanure de sodium. — L'introduction du ferrocyanure de sodium dans le commerce, à la place du prussiate jaune, ne peut être tentée que dans une vue d'économie. La soude coûte trois fois moins à poids égaux que la potasse et son équivalent est 31 au lieu de 47, d'où il résulte que la proportion de soude qui remplace la potasse est 4,5 fois moins chère. Ces avantages sont compensés par une facilité beaucoup moins grande à cristalliser et par la présence de 41 p. 100 d'eau de cristallisation, ce qui augmente les frais de transport.

Composition : $Cy^6FeNa^4 + 12H^2O$

Cy^6	C^6	72	156	29,95
	Az^6	84		
$Fe_{\prime\prime}$			56	10,75
Na^4			92,8	17,82
$12(H^2O)$			216	41,48
			520	100,00

Les cristaux sont jaune clair, transparents ; ils ont la forme de prismes rhombiques à six pans avec un pointement à quatre faces. Densité 1,458 ; saveur salée, légèrement amère.

Le sel est soluble dans 4,5 parties d'eau froide, plus soluble à chaud, insoluble dans l'alcool, efflorescent sous l'influence de la chaleur et se changeant en une poudre blanche.

L'ensemble des propriétés chimiques est le même que pour le cyanure jaune.

On peut le préparer :

1° En remplaçant le carbonate de potassium par du carbonate de sodium dans toutes les méthodes précédemment indiquées pour l'obtention de cyanure jaune ;

2° Par l'ébullition du bleu de Prusse avec la soude ou le carbonate de sodium.

Le dosage de ce sel peut se faire par le même procédé que celui du prussiate de potasse.

FERROCYANURE D'AMMONIUM.

$$Cy^6Fe(AzH^4)^4 + 3H^2O.$$

Cy^6	156
Fe	56
Am^4	72
$3H^2O$	54
	338

Il forme des cristaux d'un jaune très-pâle, isomorphes avec ceux du cyanure jaune, transparents, très-solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Il développe une odeur prussique et ammoniacale. Séché dans le vide et chauffé à l'abri de l'air, il devient vert, dégage de l'eau et du cyanure d'ammonium en laissant un résidu gris jaunâtre de cyanure de fer.

Les cristaux secs sont inaltérables à l'air (Bunsen), chauffés à 40° ils deviennent bleus.

La solution aqueuse évaporée au contact de l'air dépose du bleu de Prusse et dégage du cyanure d'ammonium. Elle se comporte sous ce rapport comme l'acide ferrocyanhydrique qui dans les mêmes circonstances donne du bleu et de l'acide prussique (cyanure d'hydrogène).

Cette propriété importante permet de l'employer pour la préparation d'un bleu vapeur sans acides.

On le prépare : 1° par la digestion du bleu de Prusse avec l'ammoniaque aqueuse. Ce procédé ne fournit que peu de produit et si le bleu renferme du potassium, ce qui est le

cas général, il se forme en même temps du cyanure jaune (Scheele);

2° Par l'action de l'ammoniaque sur le ferrocyanure de plomb.

Lorsque la réaction est terminée, on filtre; pour éviter la décomposition qui survient pendant l'évaporation, on précipite le sel par l'alcool (Berzelius), mais d'après Bette l'évaporation lente est préférable, vu que l'alcool ne précipite qu'une masse sirupeuse;

3° Le ferrocyanure d'ammonium peut s'obtenir, d'après Berzelius, en saturant par l'ammoniaque l'acide ferrocyanhydrique.

4° M. Schaller ajoute à une solution de cyanure jaune une quantité équivalente de sulfate d'ammoniaque. Si les liquides sont assez concentrés, il se dépose d'abord du sulfate de potassium, puis, après une évaporation ménagée, du prussiate d'ammoniaque. A vrai dire, le composé obtenu ainsi n'est pas du ferrocyanure d'ammonium pur, mais un sel double renfermant encore du potassium. Il se décompose non-seulement sous l'influence de la chaleur, mais encore par l'action des rayons lumineux. M. Schaller a tiré parti de ce fait pour obtenir de très-belles épreuves photographiques, surtout en employant ce corps comme substance sensible pour la production des positifs. Lorsque le bleu est développé, on peut le décomposer par un bain alcalin et laisser sur le tissu de l'oxyde de fer, susceptible de se teindre, comme un mordant de fer ordinaire, dans les bains de garance, de campèche, de quercitron, etc.

Le dosage du ferrocyanure d'ammonium se fait dans les mêmes conditions que celui du sel de potassium.

FERROCYANURE DE BARYUM.

$$(Cy^6Fe)Ba^2_{,} + 6H^2O.$$

Il cristallise en prismes rectangulaires obliques, jaunes et

transparents. A une température insuffisante pour opérer la décomposition du sel, il ne perd que 5 atomes d'eau; le reste est retenu énergiquement.

La chaleur le décompose, sans le fondre, en cyanure de baryum; azote et carbure de fer. Il est soluble dans 1920 parties d'eau froide et 100 parties d'eau chaude.

Pour le préparer on fait réagir la baryte hydratée sur le bleu de Prusse, ou une solution bouillante de chlorure de baryum sur une solution de cyanure jaune. Le chlorure de baryum doit être employé en grand excès (pour 211,11 de cyanure plus de 244 parties de chlorure de baryum cristallisé) ; autrement il se forme un sel double ($Cy^9FeBa_{,}K^2$). On peut aussi traiter le cyanure de baryum, produit par la méthode de MM .Margueritte et de Sourdeval, pardu carbonate ferreux.

FERROCYANURE DE CALCIUM.

$$Cy^6FeCa_{,,}{}^2 + 12H^2O.$$

Il se présente sous forme de gros prismes rhomboïdaux jaunes, perdant 11 atomes d'eau à 40°. Ce sel est assez soluble dans l'eau et décomposable par la chaleur. Il s'obtient, soit par l'action de la chaux éteinte sur le bleu de Prusse, soit par celle du cyanure de calcium sur le carbonate de protoxyde de fer. Il a été fabriqué en grand.

ACIDE FERROCYANHYDRIQUE.

$$Cy^6FeH^4.$$

L'acide ferrocyanhydrique ou ferrocyanure d'hydrogène offre de l'intérêt, car il entre implicitement dans la compotion des bleus vapeurs, en raison de la facilité avec laquelle il se décompose, en s'oxydant, pour fournir du bleu de Prusse. Il ne se trouve pas dans le commerce ; on ne l'em-

ploie même qu'en solution peu de temps après qu'il a été isolé.

Selon la méthode servant à sa préparation, il se présente sous forme d'une poudre amorphe blanche ou en cristaux tétraédriques ou cubiques. L'éther le précipite de ses solutions aqueuses en feuillets blancs nacrés.

Il est sans odeur, d'une saveur franchement acide, très-soluble dans l'eau et l'alcool, avec lesquels il donne même des liquides sirupeux, insoluble dans l'éther.

Il se décompose à l'abri de l'air, à une température un peu inférieure à 100°, en dégageant de l'acide cyanhydrique et en laissant du protocyanure de fer, qui lui-même s'altère à un degré de chaleur un peu plus élevé.

En présence de l'eau et à l'ébullition, la même réaction se produit.

Au contact de l'air, l'acide sec se conserve assez bien à froid, mais s'il est humide et si on élève la température, on voit se former du bleu de Prusse.

$$7(Cy^6FeH^4) + O^2 = C^{42}Fe^7 + 24CyH + 2H^2O.$$

En présence du fer il dégage de l'hydrogène.

L'acide ferrocyanhydrique mis en présence des oxydes basiques échange son hydrogène contre leurs métaux.

M. Porret (1) le prépare par l'action de l'acide sulfurique sur le ferrocyanure de baryum ou de l'acide tartrique sur le cyanure jaune, et en précipitant par l'alcool toute la crème de tartre formée ; il convient dans ce cas de laisser un petit excès de prussiate que l'alcool sépare également, tandis qu'un excès d'acide tartrique serait difficile à éliminer.

Robiquet (2) fait réagir l'acide chlorhydrique concentré sur le bleu de Prusse ; Berzelius (3) emploie l'yhdrogène

(1) *Journal für Chemie und Physick*, de Schweigger, XVII, p. 202.
(2) *Annales de chimie et de physique* [2], XII, 285.
(3) *Journal für Chemie und Physick*, de Schweigger, XXX, p. 44.

sulfuré qu'il met en présence des ferrocyanures de plomb ou de cuivre. Le moyen le plus simple consiste à ajouter un excès d'acide chlorhydrique, puis de l'éther à une solution saturée de cyanure jaune; le précipité se filtre facilement et se lave avec de l'eau chargée d'éther (1).

Parmi les ferrocyanures métalliques insolubles se formant par double décomposition, nous ne fixerons notre attention que sur ceux qui résultent de l'action des sels de fer au maximum ou au minimum. Ces derniers par leur couleur bleue ou la faculté de se colorer par oxydation représentent les véritables matières colorantes du groupe cyanique.

FERROCYANURE DOUBLE DE FER (FERROSUM) ET DE POTASSIUM.

$$Cy^6FeK^2Fe_{\prime\prime}.$$

C'est le précipité blanc obtenu par l'action d'un sel ferreux sur les solutions de cyanure jaune. Préparé sans précaution, il a toujours une teinte bleuâtre plus ou moins foncée. Pour l'avoir tout à fait blanc, il faut filtrer une solution de sulfate ferreux, bouillie sur du fer, dans une solution de cyanure jaune débarrassée de tout l'oxygène qu'elle renfermait.

La propriété caractéristique de ce corps est la facilité avec laquelle il se change en bleu de Prusse sous l'influence de l'oxygène de l'air, des solutions de chlore, ou d'hypochlorite ou de l'acide nitrique, et en général des agents oxydants. Il se sépare en même temps du peroxyde de fer et du cyanure jaune.

$$H^6O^3 + 6Cy^6Fe(K^2Fe_{\prime\prime}) + O^3 = 3Cy^6FeK^4 + Cy^{18}Fe_{\prime\prime} + \left.\begin{matrix}Fe^2{}_{VI}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6.$$

Le produit blanc insoluble qui prend naissance lorsqu'on distille le cyanure jaune avec de l'acide sulfurique étendu, offre la même composition et des propriétés analogues.

(1) Posselt, *Annalen der Pharm.*, XLII, 163.

FERROCYANURE DE FERRICUM OU BLEU DE PRUSSE ORDINAIRE.

$$Cy^{18}Fe^{7} = (Cy^{6}Fe)_{IV}{}^{3}\,\underbrace{fe_{VI}{}^{2}\ (fe_{VI}}_{\text{Ferricum.}} = \underbrace{Fe^{2})}_{\text{Ferrosum.}}$$

Il prend naissance par le mélange d'une solution de sel ferrique (sulfate, nitrate, chlorure, etc.), et d'un ferrocyanure soluble. Le nitrate donne, dit-on, le plus beau produit.

Le précipité bleu ne représente cependant pas, après lavage et dessiccation, le bleu de Prusse pur, car une partie du métal alcalin est toujours entraînée sous forme d'un sel double.

Cet effet est maximum lorsqu'on verse le sel ferrique dans un excès de cyanure jaune. Le dépôt, insoluble dans une eau chargée de sels étrangers, comme l'est l'eau mère au sein de laquelle il s'est formé, est alors soluble après lavages dans l'eau pure, et a une composition représentée par la formule, $(Cy^{6}Fe)_{IV}\,fe_{VI}{}^{2}K^{2}$; c'est le bleu soluble.

Pour préparer le bleu pur, il convient, soit de précipiter les sels ferriques par l'acide ferrocyanhydrique ou de délayer le produit du commerce dans l'acide sulfurique concentré et de verser le mélange dans l'eau ; le potassium reste alors en solution.

En grand on utilise souvent la réaction formulée plus haut.

On précipite un sel ferreux par du cyanure jaune (100 p. cyanure, 80 p. vitriol vert), et on oxyde le dépôt blanc avec 30 p. d'acide nitrique à 28° B. et 15 à 30 p. d'acide sulfurique destiné à dissoudre le peroxyde de fer. On lave et on sèche (1).

L'acide ferrocyanhydrique et le ferrocyanure d'ammonium, ou un mélange de ferrocyanure de potassium et de

(1) Gentele, *Polytechnisches Journal*, LXI, p. 152.

chlorure d'ammonium, donnent du bleu de Prusse comme il a été dit plus haut, en se décomposant par la chaleur et les agents oxydants.

Voici encore quelques réactions qui conduisent au même résultat :

1° Précipitation d'un mélange d'un sel ferreux et d'un sel ferrique par le cyanure de potassium ; 2° action de l'acide prussique sur l'hydrate magnétique de fer ; 3° action d'un sel ferrique sur le ferrocyanure double de ferrosum et de potassium ; 4° mélange d'acide cyanhydrique avec un sel ferreux, puis addition de potasse en excès, et enfin d'acide chlorhydrique.

Le précipité obtenu par ces différentes méthodes, surtout par l'action du cyanure jaune sur un sel ferrique ou sur un sel ferreux avec oxydation subséquente, étant lavé et desséché, constitue le produit commercial. Celui-ci se présente sous forme de pains cubiques ou parallélipipédiques, d'un bleu foncé, poreux, happant à la langue et susceptible de prendre, comme l'indigo, un reflet cuivré par le frottement à l'ongle. La cassure est conchoïde, cuivrée.

Le bleu de Prusse n'a ni odeur, ni saveur. Chauffé à l'abri de l'air, il dégage de l'eau, passe au vert clair, donne du cyanure et du carbonate d'ammonium, de l'oxyde de carbone, et laisse un résidu de carbure de fer après un vif phénomène d'incandescence. Au contact de l'air il s'enflamme facilement, brûle comme de l'amadou et se change en peroxyde de fer.

Le chlore aqueux le change en une matière verte avec départ de perchlorure de fer ; ce dérivé redevient bleu par la dessiccation.

Le bleu de Prusse est insoluble dans l'eau et les acides étendus ; il forme avec l'acide sulfurique concentré une masse poisseuse blanche, soluble dans un grand excès d'acide ; l'eau le reprécipite intact. Broyé en pâte avec de l'acide oxalique cristallisé, il donne un liquide bleu foncé so-

luble en bleu. On emploie cette réaction pour préparer une encre bleue ou pour bleuir le linge.

L'acide chlorhydrique concentré le convertit en sesquichlorure de fer et acide ferrocyanhydrique.

Les agents réducteurs, tels que l'hydrogène sulfuré, le fer, le zinc, l'étain, enlèvent une partie du cyanogène à l'état de cyanures (cyanures d'hydrogène, de fer, de zinc, etc.), et laissent du ferrocyanure de ferrosum.

Avec les alcalis caustiques ou carbonatés, en solutions aqueuses, la décomposition est rapide ; il se sépare du sesquioxyde hydraté, tandis que le cyanure jaune est régénéré.

Le bleu de Prusse sur tissus se décolore à la lumière, sans doute sous l'influence d'une réduction. Il reprend sa couleur dans l'obscurité.

Il est rare que les produits commerciaux soient purs. Tantôt ils renferment du peroxyde de fer hydraté, s'ils ont été préparés par oxydation du précipité blanc. D'autres fois ils sont mélangés à plus ou moins d'alumine précipitée, en même temps que le bleu, par l'action du cyanure jaune sur un mélange de sels ferreux et aluminique (1 partie de vitriol vert et 2 — 4 parties d'alun). On y incorpore aussi souvent des substances blanches, telles qu'albâtre gypseux, ou de l'amidon coloré en bleu par l'iode. Toutes ces fraudes sont de nature à altérer la pureté de la nuance.

On s'assure facilement, d'après M. Jacquemin (1), de la présence de ces matières étrangères, en broyant la substance avec de l'acide sulfurique concentré et en versant la pâte dans l'eau. Le liquide, séparé par filtration du bleu reprécipité, contient la fécule devenue soluble, et les oxydes métalliques de fer et d'aluminium.

L'iode peut servir alors à déceler la fécule soluble, et les réactifs ordinaires permettent de retrouver les oxydes.

Pour le dosage de la quantité réelle de bleu, on trans-

(1) Jacquemin, *loco citato*.

forme en cyanure jaune par l'action de la potasse, et on détermine ce dernier par la méthode indiquée plus haut.

Le bleu de Prusse en nature reçoit une foule d'applications comme couleur, dans la peinture, pour azurer et colorer une foule d'objets. Il est rare qu'on le fixe sur tissu à l'aide de l'albumine; on préfère de beaucoup le former directement sur la fibre, par voie chimique.

Le bleu de Prusse soluble ou ferrocyanure ferricopotassique, dont nous avons déjà donné plus haut la composition et le mode de génération, jouit de la propriété d'échanger, par double décomposition en présence de l'eau, son potassium contre d'autres métaux. Les sels de baryum, de magnésium, d'aluminium, de chrôme, de ferrosum, de ferricum, de cobalt, de nickel, de zinc, de cuivre, de plomb, de mercure, d'étain au minimum et au maximum, donnent, avec lui, des précipités bleus contenant ces métaux. Les composés stannifères sont plus clairs que le bleu de Prusse et d'une très-belle nuance. On sait depuis longtemps que l'intervention des préparations d'étain dans la formation du bleu, modifie avantageusement la nuance en lui donnant le reflet pourpré des bleus de France. Le bleu soluble n'a pas encore reçu d'applications en teinture; il sert à azurer le linge et la pâte à papier.

M. Jacquemin prépare en grand le bleu soluble en versant le sulfate ferrique dans un excès de cyanure jaune. Le bleu se précipite à la faveur du sulfate de potassium formé. On le lave sur un filtre jusqu'à commencement de dissolution. Puis on le dissout dans l'eau pour le reprécipiter par du sel marin ; on lave à l'eau salée faible, pour enlever les dernières traces de cyanure jaune, puis à l'alcool pour déplacer le sel marin, et on sèche à 30° sur des toiles. Les premières eaux de lavage sont d'un beau vert; soumises à l'ébullition, elles donnent un précipité vert Schéele qui devient bleu au contact de l'air.

VERT DE BERLIN. — CYANURE DE FER VERT DE M. PELOUZE.

$$Fe^3Cy^6 + 4(H^2O)$$

Par l'action d'un excès de chlore sur une solution de cyanure jaune et l'ébullition subséquente du liquide, il se forme un précipité vert, qui, lavé à l'acide chlorhydrique et à l'eau, offre la composition précédente. Sa constitution n'est pas encore établie d'une manière certaine. La potasse le transforme en oxyde de fer et un mélange de ferro et de ferricyanure de potassium.

Sous l'influence d'une température de 180°, il perd de l'eau, du cyanogène et devient d'un bleu violet magnifique.

FERRICYANURES.

Par l'action du chlore ou des corps oxydants capables de fournir de l'oxygène naissant, on transforme les ferrocyanures en une nouvelle classe de sels, formés par l'union du radical hexatomique $Cy^{12}Fe^2$ avec six atomes d'un métal monoatomique. Leur génération, aux dépens des ferrocyanures correspondants, peut être représentée par l'équation générale :

$$2(Cy^6FeM'^4) + Cl^2 = (Cy^{12}Fe^2)^{VI}M'^6 + 2ClM$$

ou

$$2(Cy^6FeM'^4) + O = \quad » \quad + M^2O.$$

Les ferricyanures ont été considérés, par les partisans de la théorie dualistique, comme le résultat de la combinaison du sesquicyanure de fer avec trois molécules d'un protocyanure.

Mais les mêmes raisons qui nous ont amené à rejeter une hypothèse analogue à propos du cyanure jaune sont valables pour son dérivé, le cyanure rouge et ses analogues.

Ferricyanure de potassium, cyanure ou prussiate rouge.

$$Cy^{12}Fe^{2}K^{6}.$$

Cy^{12}	212,0
Fe^{2}	112,0
K^{6}	234,6
	558,6

C'est le plus important des ferricyanures, au point de vue industriel.

Il se présente sous forme de beaux prismes, volumineux et allongés, transparents et d'un rouge hyacinthe, appartenant au système monoclinique. Sa poudre est orange. Il est neutre aux papiers réactifs, d'une saveur salée un peu astringente. Il se dissout à froid dans deux parties d'eau, à chaud dans un peu moins d'une partie. Il est insoluble dans l'alcool absolu et très-peu soluble dans l'alcool étendu. Les cristaux décrépitent lorsqu'on les chauffe en vase clos, dégagent du cyanogène, un peu d'azote, tandis que le résidu noirâtre renferme du cyanure de potassium, du ferrocyanure, du paracyanogène et du carbure de fer.

Les solutions de cyanure rouge laissent déposer lentement une matière rougeâtre. Le chlore agit sur elles en donnant du chlorure de cyanogène, du chlorure de potassium, de l'acide cyanhydrique, un précipité de vert de Berlin ; le liquide prend en même temps une teinte rouge foncée, par suite de la dissolution d'une partie du vert ; ce dernier se précipite par l'ébullition.

Les solutions aqueuses de prussiate rouge, bouillies avec de l'acide chlorhydrique ou d'autres acides donnent un dépôt bleu (bleu de Turnbull), probablement d'après l'équation

$$3(Cy^{12}Fe^{2}K^{6}) + 20HCl = \underset{(Cy^{12}Fe^{2})^{VI}Fe^{3}}{4Cy} + 20CyH + 18ClK + Cl^{2}Fe + \ldots\ldots\ldots$$

L'acide nitrique transforme le ferricyanure de potassium

en nitrate de potasse et acide nitro-prussique avec dégagement d'acide cyanhydrique.

Une des propriétés les plus intéressantes du cyanure rouge, propriété sur laquelle il convient d'appeler particulièrement l'attention, est le rôle d'oxydant assez énergique qu'il peut jouer dans certaines circonstances, surtout en présence des alcalis. Cette oxydation est provoquée par la tendance du sel à repasser au type ferrocyanure d'où il dérive, par absorption d'un atome de métal alcalin.

C'est ainsi qu'il transforme en présence de la potasse caustique les protoxydes de plomb et de manganèse en bioxydes, le sesquioxyde hydraté de chrôme en chromate.

$$Cy^{12}Fe^{2}K^{6} + 2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + PbO = 2(Cy^{6}FeK^{4}) + H^{2}O + PbO^{2}$$

$$Cy^{12}Fe^{2}K^{6} + 2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + MnO = 2(Cy^{6}FeK^{4}) + H^{2}O + MnO^{2}$$

Dans les mêmes conditions il détruit l'indigo en le transformant en isatine. Ce phénomène est si rapide qu'on a pu songer à l'employer comme un excellent moyen pour produire des enlevages blancs sur fonds bleus d'indigo.

A cet effet, on plaque le tissu teint en bleu uni avec du ferricyanure de potassium, et, après dessiccation, on imprime une couleur épaissie convenablement, dont l'élément essentiel est la soude caustique ; la décoloration se fait à froid et en quelques instants (Mercer). Cette manière d'enlever remplacerait avantageusement l'ancien procédé au chromate et aux acides oxalique et nitrique, si elle n'était pas trop dispendieuse.

Le cyanure rouge et l'hydrogène sulfuré réagissent l'un sur l'autre avec production de cyanure jaune, d'acide ferrocyanhydrique et de soufre.

L'ammoniaque donne avec le prussiate rouge du cyanure jaune, du ferrocyanure d'ammonium et de l'azote.

Le rôle oxydant de ce sel a été mis à profit pour dévelop-

per le noir d'aniline sur tissu (Cordillot), pour transformer l'aniline en indisine. On l'introduit aussi, dans le but d'oxyder, dans certaines couleurs vapeurs contenant du lima, du fernambouc, du campêche (puces et rouges vapeur, violets d'application). Il a l'avantage de ne pas attaquer la racle, et de ne pas argenter les couleurs comme les sels de cuivre servant au même usage.

Voici la liste des corps qui, agissant comme réducteurs, font acquérir au cyanure rouge la propriété de précipiter par les sels ferriques. Le phénomène est passible alors de deux interprétations : ou la réduction porte sur le prussiate qui se change en ferrocyanure, et le bleu formé est le bleu de Prusse ordinaire ; ou bien elle s'exerce sur le sel ferrique, qui, en se transformant en sel ferreux, engendre du bleu de Turnbull avec le cyanure rouge :

Phosphore ; acides phosphoreux, hypophosphoréux, sulfureux ; bioxyde d'azote, fer, zinc, arsenic, antimoine, bismuth, étain, plomb, iodure de potassium, acide urique, créosote, cinchonine, morphine, éther, alcool, sucre ; acides acétique, tartrique, citrique ; eau oxygénée.

Le ferricyanure de potassium précipite la plupart des sels métalliques d'après l'équation

$$Cy^{12}Fe^{2}K^{6} + 6ClM = Cy^{12}Fe^{2}M^{6} + 6ClK.$$

Cependant la réaction n'est pas toujours aussi simple, et bien souvent une partie du potassium est entraînée à l'état de sel double. Le ferricyanure de ferrosum (bleu de Turnbull) fixera surtout notre attention.

Préparation. — Nous savons déjà que le ferricyanure de potassium se forme en enlevant un atome de potassium à deux molécules de cyanure jaune, soit par l'action du chlore, soit par celle des composés oxydants.

En grand, c'est toujours au chlore libre que l'on a recours.

A cet effet, on fait passer lentement un courant de chlore dans une solution froide de cyanure jaune que l'on a soin d'agiter continuellement, et cela jusqu'à ce qu'elle cesse de précipiter les sels de peroxyde de fer; on neutralise alors par du carbonate de potasse, on filtre et on évapore rapidement à pellicule; le sel se dépose en gros prismes (1).

A Bouxwiller, on a fait aussi réagir le chlore sur le cyanure jaune réduit en poudre fine et renfermé dans des tonnes horizontales mises en mouvement de rotation. Dans ces conditions l'absorption se fait aussi facilement.

Il faut avoir soin d'arrêter à temps le courant de chlore, car il se formerait autrement du vert de Berlin.

Dosage. — M. Jacquemin applique au dosage du ferricyanure de potassium la méthode déjà décrite pour le ferrocyanure, après avoir préalablement transformé le sel en cyanure jaune par une ébullition avec du plombite de potasse (dissolution de protoxyde de plomb dans l'hydrate de potasse. Réaction déjà indiquée plus haut).

1 gramme de cyanure jaune trouvé correspond à 0,866 de cyanure rouge.

A cet effet on introduit dans un ballon $17^{gr},32$ de produit à essayer, 80 grammes eau. On fait dissoudre à part 10 grammes nitrate de plomb dans 80 grammes eau distillée, et on y ajoute une solution concentrée de potasse, jusqu'à ce que le précipité disparaisse. Les deux liquides sont mélangés et soumis à l'ébullition; un courant d'acide carbonique décompose ensuite l'excès de plombite; on filtre, on lave, et le liquide filtré est étendu d'un litre. La solution est alors prête pour le dosage volumétrique. La formule

$$y = 0,866 \left(\frac{V'}{V} - v\right)$$

donne le poids du sel.

(1) Gmelin, *Journal für Chemie und Physick von Scheweigger*, XXXIV, p. 425.

Usages. — Le cyanure rouge est employé dans la teinture des fibres en bleu, pour les bleus vapeurs, le vert Havraneck et comme oxydant.

ACIDE FERRICYANHYDRIQUE.

$$Cy^{12}Fe^{2}H^{6}.$$

Il se prépare par différents moyens qui reviennent tous à substituer par double échange de l'hydrogène au potassium du cyanure rouge. Il sera d'après cela facile de comprendre les méthodes suivantes proposées par divers chimistes :

1° Action des acides silico-fluorhydrique ou tartrique sur le cyanure rouge ; celui-ci doit être conservé en léger excès qui se précipite par l'alcool ;

2° Action de l'acide sulfurique étendu ou de l'hydrogène sulfuré sur le ferricyanure de plomb.

L'acide ferricyanhydrique est très-soluble dans l'eau et l'alcool ; à saveur franchement acide ; il rougit le tournesol et décompose les carbonates alcalins. Les solutions sont jaunes ou brunes selon leur concentration. Par leur évaporation spontanée elles déposent l'acide sous forme de petites aiguilles brunâtres.

Sous l'influence de la chaleur, elles déposent en se décomposant un précipité bleu clair à texture cristalline. En présence de l'alcool, elles sont altérées par la lumière.

Les agents réducteurs transforment facilement l'acide ferricyanhydrique en acide ferrocyanhydrique.

Ce corps se forme dans les bleus vapeurs à l'acide contenant du cyanure rouge ; il agit comme oxydant d'une part et en se changeant en bleu pendant le vaporisage, d'une autre.

FERRICYANURE D'AMMONIUM.

$$Cy^{12}Fe^{2}(AzH^{4})^{6} + 6H^{2}O.$$

Le ferricyanure d'ammonium se prépare par l'action du

chlore sur le ferrocyanure d'ammonium ou par la réaction de l'ammoniaque sur le bleu de Turnbull.

Le sel obtenu par M. Schaller par la double décomposition entre le cyanure rouge et le sulfate d'ammonium n'est qu'un ferricyanure double, contenant quatre atomes d'ammonium et deux atomes de potassium.

Il cristallise en tables rhomboïdales d'un beau rouge rubis contenant six atomes d'eau.

L'évaporation à chaud ne l'altère pas aussi facilement que le ferrocyanure d'ammonium.

On l'a employé pour l'oxydation des sels d'aniline et la production d'un noir sur coton (procédé Cordillot).

BLEU DE TURNBULL OU FERRICYANURE DE FERROSUM.

$$(Cy^{12}Fe^{2})Fe_{\prime\prime}{}^{3} + 2H^{2}O.$$

La découverte de ce bleu attribuée à Turnbull est due à Gmelin qui avait obtenu pour la première fois le cyanure rouge. Il se forme principalement par l'action d'une solution de ferricyanure de potassium ou de tout autre ferricyanure, celui d'hydrogène y compris, sur les sels de ferrosum; trois atomes de ferrosum diatomique se substituent aux six atomes de potassium.

A l'état sec il est d'un bleu foncé avec une nuance cuivrée. Ses propriétés sont du reste très-voisines de celles du bleu ordinaire. Avec les alcalis et les carbonates alcalins, en solution, il se décompose en cyanure jaune et en oxyde de fer magnétique, tandis que le bleu normal donne du peroxyde de fer. On peut donc doser ce corps par la méthode indiquée plus haut à propos du bleu de Prusse ordinaire, 296 grammes bleu de Turnbull pur donnent 368 grammes de ferrocyanure sec.

En se plaçant dans les conditions qui déterminent la production du bleu soluble, avec cette différence que les sels de ferrosum remplacent ceux de ferricum, et le cyanure rouge,

le cyanure jaune, c'est-à-dire en versant le composé de fer dans un excès de cyanure rouge, on obtient un bleu de Turnbull soluble d'un beau violet brillant, dont les solutions précipitent en bleu la plupart des sels métalliques. Avec les deux chlorures d'étain on obtient ainsi des bleus d'une grande pureté.

BLEU A L'ÉTAIN.

On sait que le mélange du cyanure rouge et du sulfate ferrique se colore en vert foncé sans donner de précipité ; si l'on vient à ajouter à ce liquide du chlorure stanneux, il se forme d'après M. Persoz un précipité bleu clair d'une grande beauté. M. Persoz admet avec raison que le premier effet du sel d'étain est de ramener au minimum le sel ferrique.

M. Jacquemin a plus particulièrement étudié cette réaction ; il considère le précipité comme un mélange de ferricyanure stannosoferreux et de bioxyde d'étain dont on constate la présence par l'examen microscopique.

Ce chimiste tire parti de ce fait pour doser le cyanure rouge à côté du prussiate jaune.

En effet, en ajoutant à la solution un sel ferrique on précipite le ferrocyanure et le liquide filtré additionné de sel d'étain donnera un nouveau dépôt bleu. Les deux précipités décomposés par la potasse fourniront du cyanure jaune qu'on détermine par liqueurs titrées.

En augmentant la dose du cyanure rouge dans l'expérience de M. Persoz on forme un bleu stanneux soluble dans l'eau pure que M. Jacquemin suppose être du ferricyanure stannoso-potassico-ferreux. Les solutions de ce sel donnent avec les sels métalliques, des bleus d'une grande beauté; le potassium est échangé contre des métaux. Les composés au zinc, à l'étain et au cobalt sont surtout remarquables.

Bibliographie des composés cyaniques et des bleus dérivés.

Bulletins de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale. Bleu de Prusse, 1803, 110. *Teinture en bleu de Prusse*, par Raymond, 1814, 29, 55, 119. *Bleu de Prusse*, 1816, 143. 1817, 15. 1818, 28. 1820, 254. 1822, 322. 1823, 305. 1824, 261. 1825, 190. 1826, 286. 1828, 312. 1829, 89. 1837, 329. 1840, 266, 477. 1842, 419. 1847, 61. 1848, 275. 1854, 414, 579, 610. 1855, 49. 1857, 813. 1858, 771. 1860, 109. 1861, 50. 1864, 177. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, VIII, 243. XXII, 435. XXVI, 203. XXIX, 294. *Annales de chimie*, série 1re, IV, 285, 294. XIII, 77. *Bleu de Prusse*, X, 40. XI, 31. XXI, 47. *Prussiates*, XXIII, 88, 93. XXVIII, 194. XVIII, 102. *Bleu de Prusse*, XLVI, 157. LX, 186, 225 (Proust). *Prussiates de baryte et de chaux*, XLIII, 187. *Prussiate de fer*, LVI, 78. *Annales de chimie et de physique*, série 2e, V, 113 (Vauquelin). — Robiquet, *Nature du bleu de Prusse*, XII, 277. — Porret jeune, *Sur l'analyse du chyazate ferrugineux de potasse*, XII, 372 et 378. — Berzelius, *Recherches sur la composition des prussiates*, XV, 144, 225. — *Sur l'acide des prussiates triples*, XXII, 320. Robiquet, XVII, 196. — *Teinture des laines par le bleu de Prusse*, par P. Raymond, fils, XXXIX, 64. — Robiquet, *Sur le bleu de Prusse*, XLIV, 279. — Gay-Lussac, *Faits pour servir à l'histoire du bleu de Prusse*, XLVI, 74. — *Sur le bleu de Prusse et le ferrocyanure de plomb*, LI, 357, LXIX, 40. — Pelouze, *Vert de Prusse. Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse*, XXXI, 74. — Hofmann, *Rapport du jury international*, 1862, p. 59. — Gerhardt, *Traité de Chimie organique*, I, 288, 321 et suiv. — Gmelin, *Handbuch der Chemie*, IV, 342 et suiv. — Berzelius, *Traité de chimie*, III, 534 et suiv. — Dingler's *Polytechnisches Journal. Bleu de Prusse*, II, 125. XVIII, 252. *Bleu de Prusse sur soie*, XXI, 555. XXIII, 91, 430, 542. *Bleu de Prusse sur laine*, XXXI, 66. XL, 225. *Bleu de Prusse pyrophore*, XLIII, 155. XLIX, 424. LII, 58. *Bleu de Prusse des eaux mères de la soude brute*, LX, 209. *Fabrication en grand du bleu de Prusse*, LXI, 452. *Bleu de Prusse solide sur laine*, LXV, 157. *Extraction du bleu de Prusse des eaux de chaux des usines à gaz*, LXVII, 306. *Dissolution du bleu de Prusse*, LXXI, 226. *Bleu de Prusse*, LXXIII, 281. *Dissolution de bleu de Prusse dans l'acide oxalique*, LXXVI, 155. *Bleu de Prusse*, LXXXVI, 308. *Combinaison du bleu de Prusse avec l'ammoniaque*, XCIX, 399. *Action de la lumière sur le bleu de Prusse*, CXIV, 318. *Bleu de Turnbull*, CXI, 211. *Bleu par les cyanures jaune et rouge*, CXIX, 136. *Bleu de Prusse soluble. Bleu de Prusse anglais*, CXXV, 112. *Bleu français*, CXXIII, 325. *Bleu de Prusse*, CXXIX, 366. CXXXV, 393. *Bleu de Paris*, CXXXVIII, 295. CXLIX, 398. *Bleu soluble*, CL, 395. *Bleu de Prusse*, CLV, 236. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXVII, 127. XLVI, 236. *Répertoire de chimie appliquée*, 1re série, III, 133, 146. V. 284. *Répertoire de chimie*, 2e série, II, 93. I, 275, 349. *Scheele opusculæ*, II, 148. Berzelius, *Ferrocyanure de plomb. Annales de Poggendorff*, XXV, 385. — Schweigger's *Journal der Chemie und Physik*, XVII, 258. XXVI, 224. — Thomson, *Cyanure jaune, Journal der Chemie und Physik von Schweigger*, XXVI, 203. XXIX, 504. — Gmelin, *Cyanure rouge*,

Journal der Chemie und Physik von Schweigger, XXXIV, 325. — Williamson, *Annalen der Pharmacie*, LVII, 225. Bunsen, *Ferrocyanures*, *Poggendorff's Annalen*, XXXIV, 131. XXXVI, 404. — Rammelsberg, XXXVIII, 364. XLII, 111.

APPLICATION DES BLEUS DÉRIVÉS DU CYANOGÈNE SUR FIBRES TEXTILES (1).

Les méthodes servant à appliquer le bleu de Prusse et ses congénères, sur fibres textiles, peuvent, sauf quelques exceptions, être ramenées à deux types de réactions.

1° On fixe l'hydrate ferrique et on passe la fibre ainsi préparée dans un bain d'acide ferrocyanhydrique, ou, ce qui revient au même, dans un mélange de ferrocyanure et d'un acide minéral. La combinaison bleue s'effectue ainsi tout naturellement.

2° Les acides ferro ou ferricyanhydriques ou encore un mélange des deux sont appliqués en solutions aqueuses sur le tissu, par voie d'impression ou autre, et transformés en bleu par l'action simultanée de la chaleur humide (vaporisage) et de l'oxygène de l'air. La lumière produit un effet analogue à celui de la chaleur. Ce dernier fait a reçu des applications dans la photographie sur tissu. Nous avons déjà dit que les ferro et ferricyanures d'ammonium subissent une décomposition semblable, ils peuvent donc remplacer avec avantage les acides correspondants. Quant aux préparations d'étain que l'on fait intervenir, leur rôle n'est pas de développer la couleur, mais ils la modifient en lui donnant la belle teinte pourpre qui caractérise le bleu de France.

Sur laine on n'emploie que la seconde méthode exclusivement. Dans la teinture, l'affinité de cette fibre pour le bleu de Prusse qui tend à se former paraît jouer un rôle et faciliter la décomposition par la chaleur de l'acide ferrocyanhydrique dissous.

(1) D'après des renseignements fournis par MM. Jules Meyer et Ernest Schlumberger, chimistes manufacturiers.

Ancien procédé. — On teignait avec un mélange de crème de tartre, de prussiate jaune et de sel ammoniac; on montait graduellement jusqu'à 45 ou 50° Réaumur et l'on ajoutait au bain de teinture une solution de protochlorure d'étain et de l'acide sulfurique.

La marche suivie généralement de nos jours consiste à mordancer pendant une heure et demie, au bouillon, dans un bain de crème de tartre et de bichlorure d'étain et à teindre dans une dissolution contenant du prussiate jaune, du prussiate rouge et de l'acide tartrique. On commence à 35° pour monter graduellement au bouillon. Pour donner à ce bleu un reflet légèrement pourpré, on teignait ensuite faiblement en campêche; aujourd'hui c'est le violet d'aniline en pâte qui est employé à cet effet.

Le bleu au prussiate se fixe aussi sur laine par voie d'impression et vaporisage.

D'après d'anciennes recettes, on préparait les tissus dans une solution de bitartrate de potasse, de chlorure d'étain, puis on imprimait une couleur composée de prussiate jaune, d'acide tartrique, d'acide oxalique et de sel ammoniac (pour rendre la couleur hygrométrique), quelquefois les acides végétaux étaient remplacés en totalité ou en partie par de l'acide sulfurique.

On vaporisait et on lavait.

Plus tard la préparation des mordants a été modifiée, selon les maisons; on employait pour mordancer :

1° Le sulfomuriate d'étain (mélange de protochlorure et d'acide sulfurique);

2° Un mélange de deutochlorure d'étain, de potasse caustique (ou stannate de potasse), et de l'acide oxalique.

3° En dernier lieu, enfin, la préparation généralement adoptée a été la suivante. Le tissu est passé en stannate de soude, puis en acide sulfurique qui fixe l'acide stannique.

La couleur imprimée sur la fibre mordancée se composait d'un mélange de prussiates jaune et rouge, de sel ammo-

niac, d'acides tartrique et oxalique, quelquefois d'acide sulfurique.

Ce n'est que vers 1840, que ces couleurs ont fait un progrès réel, par l'introduction du prussiate d'étain; ce sel fournit, en effet, des nuances beaucoup plus pures et plus éblouissantes.

Après avoir stannaté, on imprime un mélange de prussiates rouge et jaune, de prussiate d'étain, d'acides tartrique et oxalique et de sel ammoniac. On vaporise et on lave. La plupart de ces couleurs se fixent sur laine non mordancée, mais elles sont alors moins intenses et manquent d'éclat et de vivacité.

L'impression des bleus vapeurs sur soie se pratique absolument de la même manière.

Pour teindre la soie, on emploie la première méthode générale, c'est-à-dire que l'on mordance en sel ferrique, pour développer la couleur par un passage en acide ferrocyanhydrique. Dans l'ancien procédé de Raymond de Lyon, on passe les écheveaux ou les tissus, dans une dissolution de nitrosulfate de fer à 3° ou 6°, à froid, on lave et on savonne légèrement, puis on teint en prussiate jaune additionné d'un peu d'acide chlorhydrique ou sulfurique.

Ou bien encore on mordance au bouillon en nitrosulfate de fer et crème de tartre. Actuellement le mordançage se fait à tiède, en nitrosulfate de fer additionné de sel d'étain (protochlorure). On rince et on teint en prussiate jaune légèrement acidulé à l'acide chlorhydrique ou sulfurique.

Coton. — Dans la teinture du coton comme pour celle de la soie on commence par fixer de l'oxyde de fer et on fait ensuite intervenir l'acide ferrocyanhydrique.

On arrive au bleu :

1° En passant les tissus en nitrosulfate de fer, puis en prussiate jaune acidulé avec de l'acide sulfurique, à 35 ou 40° Réaumur (ancien procédé Raymond);

2° En passant en nitrosulfate de fer et sel d'étain, puis en prussiate et acide sulfurique (procédé plus récent).

3° Le bleu de France par teinture se donne de nos jours en opérant comme il suit :

On plaque deux fois en stannate de soude à 3° Baumé, on passe deux fois dans un bain monté avec 12 parties de nitrate ferrique à 45° Baumé, une partie de sel d'étain et une partie et demie d'acide sulfurique. On rince et on teint en prussiate avec 2 parties de cyanure jaune et 1 partie d'acide sulfurique.

Si l'on veut foncer le bleu, on rentre en bain de fer.

Impression sur coton. — Mentionnons d'abord le bleu d'application au bleu de Prusse (1) consistant à imprimer une solution de bleu de Prusse dans le bichlorure d'étain. Cette couleur ne présente aucune solidité et est complétement abandonnée.

Un autre moyen de former du bleu sur tissu est fondé sur l'action déjà relatée des réducteurs sur un mélange de sel ferrique (sulfate) et de ferricyanure de potassium. En imprimant cette solution verte, puis en passant le tissu dans un bain réducteur, particulièrement de sel stanneux, on arrive à la fixation de bleu à l'étain.

Malheureusement cette marche, qui paraît si rationnelle, est entravée par la facilité même avec laquelle la couleur est réduite par presque tous les métaux et par la plupart des substances organiques.

La première méthode générale est aussi à peu près abandonnée dans l'impression du bleu sur coton, vu la difficulté de faire intervenir les composés d'étain.

Cette fabrication est du reste très-simple ; après avoir fixé sur tissu, par un des procédés relatés plus haut, et aux places qui doivent se colorer, une quantité convenable de peroxyde de fer hydraté, on foularde en prussiate jaune additionné

(1) Persoz, *Impression des tissus*, t. IV, p. 172.

d'acide sulfurique (2 parties prussiate et 1 partie acide sulfurique), on allie quelquefois ce bleu au bleu solide pour en rehausser l'éclat.

C'est là sa principale application.

Bleu vapeur. — Le bleu vapeur d'impression, sur coton, se forme par la décomposition de l'acide ferrocyanhydrique, sous l'influence de la vapeur d'eau et par l'oxydation ultérieure ou simultanée du composé blanc formé dans cette circonstance. Telle était au moins la manière d'opérer usitée au début : on imprimait sur tissu non préparé une couleur dont les éléments essentiels étaient le cyanure jaune et les acides tartrique et oxalique.

On réalisa (en Angleterre) un important perfectionnement en plaquant préalablement les pièces en bichlorure d'étain et ensuite en carbonate de soude. Cette méthode de stannater fut remplacée avec avantage par une autre qui consiste à foularder en stannate de soude de 6 à 15° suivant la nuance que l'on veut réaliser. Plus le mordançage est fort, plus le bleu est vif et pourpré. On laisse reposer quelques heures et on passe en acide sulfurique de 1°,5 à 3° ; on lave.

Quant à la préparation à imprimer, on y fait entrer, depuis 1840, un agent qui donne des résultats favorables au point de vue de la beauté et de l'éclat de la nuance, c'est le prussiate d'étain ou ferrocyanure d'étain, obtenu par double décomposition entre le cyanure jaune et le protochlorure d'étain. Ce sel est employé en pâte.

Les éléments principaux de la couleur bleu vapeur sont : les cyanures jaune et rouge ; ce dernier rend le bleu plus pourpré, et joue en même temps le rôle d'oxydant ; les acides tartrique et oxalique ou sulfurique, ou encore le bisulfate de potasse, le sulfate d'alumine, chargés de la mise en liberté des acides colorables (ferro et ferricyanhydriques). Ces corps saturants peuvent être remplacés par le sel ammoniac, qui donne, par double échange, des prussiates d'ammoniaque décomposables par la vapeur d'eau.

Il ne faut pas perdre de vue que le sel ammoniac rend les couleurs hygrométriques, et par conséquent on doit être en garde contre des coulages possibles au vaporisage.

Les bleus au chlorhydrate d'ammoniaque sont plus beaux que les autres, sur tissus non stannatés, ce qui fait qu'on les emploie de préférence toutes les fois qu'on ne peut préparer le tissu (rentrure du bleu vapeur dans des garancés).

Comme oxydant on fait quelquefois intervenir le chlorate de potassium. Les épaississants ordinaires sont l'amidon ou la gomme.

Le mélange des prussiates et des acides ne doit pas se faire à chaud, pour éviter la réaction décomposante avant l'impression. La couleur ne peut pas non plus être trop longtemps conservée.

Le fixage se compose de deux phases : 1° la décomposition de l'acide ferrocyanhydrique en ferrocyanure ferreux, blanc et en acide cyanhydrique. Cette réaction s'accomplit pendant le vaporisage ; 2° la transformation en bleu de Prusse sous l'influence d'une oxydation subséquente.

Ainsi la couleur au sortir du vaporisage est ordinairement d'un blanc légèrement bleuâtre. On développe la nuance, soit en étendant à l'air libre dans un lieu frais et humide, soit en mettant à l'eau courante, ou bien encore en passant en bichromate tiède.

Voici, comme exemple, la composition d'une semblable couleur :

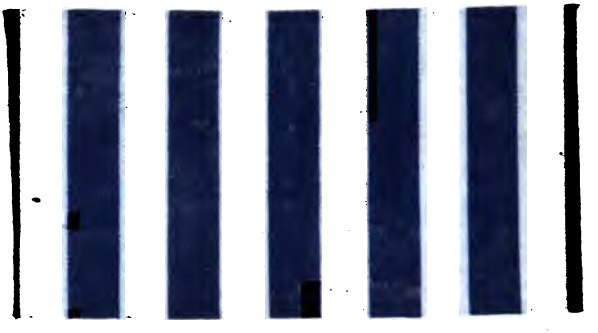
1 partie de prussiate rouge.
2 parties de prussiate jaune.
3 parties d'acide tartrique.
1/4 d'acide oxalique.
6 parties de prussiate d'étain en pâte.

Le bleu vapeur sans acide contient :

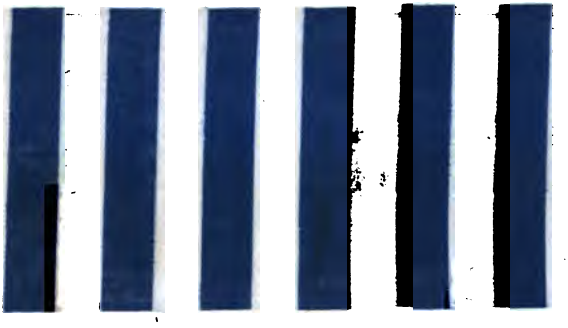
Prussiate jaune, prussiate d'étain, sel ammoniac, chlorate de potasse.

Une couleur composée de ferrocyanure d'ammonium, de prussiate rouge, de prussiate d'étain et d'acide tartrique, donne une très-belle nuance sur tissus stannatés.

18. Échantillon de bleu avec étain.



19. Échantillon de bleu vapeur sans étain.



On fait entrer les éléments du bleu vapeur dans différentes autres couleurs, pour les modifier plus ou moins profondément. La principale est le vert vapeur. C'est une réunion du bleu et du jaune vapeurs. Ce dernier renferme une matière colorante jaune organique, quercitron ou graine de Perse, et un sel d'alumine ou d'étain pour la fixer.

20. Échantillon de vert vapeur ordinaire.

M. Otokar Breuer (1) prépare un bleu vapeur qui supporte le garançage et le savonnage, et s'imprime par conséquent avec les mordants pour garance. Voici sa composition : 500 grammes eau, 1,250 grammes cyanure jaune, 500 grammes acide oxalique, 3,250 grammes gomme en poudre. Cuire et remuer jusqu'à refroidissement ; imprimer, sécher, vaporiser et passer à 80° dans un bain de bichromate à 10 grammes par litre, une minute ; laver et garancer comme à l'ordinaire.

21. Échantillon de vert vapeur ordinaire mi-foncé.

Les prussiates jaune et rouge sont souvent ajoutés à des

(1) Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse, t. XXXI, pag 74.

noirs, des puces, des bois, etc., tantôt pour en changer la nuance par suite de la formation de bleu, ou encore dans le but d'oxyder les extraits de bois. Ce dernier effet n'est produit que par le cyanure rouge.

Le bleu et le vert vapeur n'exigent strictement aucune opération après le vaporisage. Un simple lavage suffit ; aussi peut-on les employer à côté de la plupart des autres couleurs vapeurs. Il convient cependant d'éviter de les imprimer avec des préparations susceptibles de dégager de l'ammoniaque, ou qui renferment des sels de cuivre. On observe, en effet, dans ce cas, un accident connu sous le nom de cuivrage. La couleur qui renferme du cuivre prend un reflet particulier dû au dégagement d'acide prussique et à la formation d'un prussiate de cuivre.

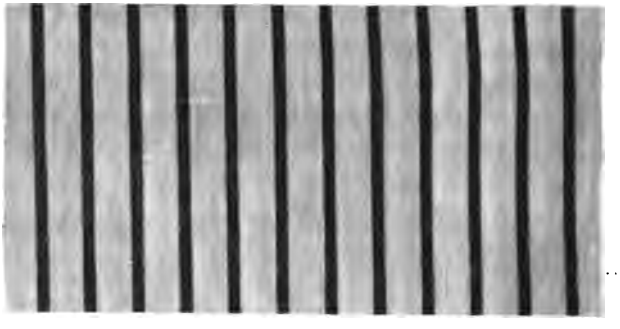
On enlève sur bleu de Prusse avec des préparations alcalines. Les réserves se font avec de la craie et surtout du phosphate de chaux.

Vert Havraneck. Ce vert vapeur, dont il a déjà été question à l'article chrome, se compose de :

1 partie prussiate rouge. — 4 parties prussiate jaune. — 2 parties alun de chrome. — 9 parties prussiate d'étain en pâte. — 1 partie acide tartrique. — 24 parties eau épaissie à l'amidon.

Il peut, dans certaines circonstances, remplacer le vert vapeur ordinaire.

22. Échantillon du vert Havraneck.



BLEUS A BASE DE COBALT.

CÆRULEUM (1).

Le cæruleum est une nouvelle couleur bleue, pour la peinture à l'huile et à l'aquarelle, fabriquée par la maison G. Rowney et Cie. C'est un bleu clair un peu verdâtre, ne paraissant pas violet à la lumière artificielle. Il couvre bien. La lumière solaire et les agents atmosphériques sont sans influence sur lui. Inaltérable sous l'influence de la chaleur, des alcalis caustiques et de l'acide acétique, il se dissout dans les acides minéraux. D'après les résultats analytiques, on peut le considérer comme un stannate de cobalt mélangé à du sulfate de chaux

$$3(SnO^2,CoO) + SnO^2.$$

Berzelius prépare un stannate de cobalt bleu clair en précipitant du stannate de soude ou de potasse par un sel de cobalt. Le précipité est lavé, séché et calciné au rouge-blanc.

On trouve, dans le commerce, une imitation de ce produit obtenue en mélangeant l'outremer avec du jaune de Naples et de la céruse.

SMALT OU AZUR.

C'est un verre bleu à base de cobalt, réduit en poudre fine. On l'employait autrefois à l'azurage du linge et du papier, mais il a été détrôné par l'outremer. Il ne sert plus que comme couleur vitrifiable.

Les minerais de cobalt (arséniosulfures) sont grillés. Le produit de ce grillage, mélangé à son poids d'acide arsénieux, est fondu avec un verre à base de potasse (silicate de potasse), dans des creusets de verreries. La masse vitrifiée est

(1) *Répertoire de chimie appliquée*, t. III, p. 13.

broyée et soumise à la lévigation, qui permet de séparer les parties les plus fines.

On compose ordinairement, en variant la dose de cobalt, trois nuances (foncée, moyenne et claire). Leur mélange permet de réaliser tous les tons désirables.

BLEU DE COBALT.

Cette couleur, connue aussi sous les noms de bleu royal, outremer cobaltique, bleu de Thénard, est formée principalement d'alumine et d'oxyde de cobalt ou de phosphate d'alumine et d'oxyde de cobalt (bleu de Thenard). Elle renferme aussi quelquefois de l'oxyde de zinc qui diminue la teinte rougeâtre.

Ces bleus, de même que le smalt, sont très-solides. Depuis l'invention de l'outremer artificiel, ils ne servent plus guère que pour la décoration des poteries. On peut préparer un bleu de cette espèce en désséchant une solution contenant 100 parties d'alun pour 5 ou 10 de sulfate de cobalt et quelquefois aussi du sulfate de zinc, et en calcinant au rouge clair, dans un creuset, pendant 5 ou 6 heures. Ou bien encore on calcine de l'alumine déshydratée avec un sel de cobalt. Thenard remplaçait l'alumine par du phosphate d'alumine.

BLEU MOLYBDIQUE.

Le molybdène forme avec l'oxygène un composé bleu que l'on doit considérer comme un oxyde salin contenant les éléments de l'acide molybdique et du bioxyde de molybdène. Cet oxyde se précipite dès qu'on mélange du molybdate acide d'ammoniaque avec du chlorhydrate de bioxyde de molybdène. Il prend aussi naissance par la réduction de l'acide molybdique.

Il est soluble dans l'eau pure, peu soluble dans une eau chargée de sel.

Sous le nom d'indigo minéral, on désigne en Allemagne un bleu très-stable qui se produit quand on met l'acide molybdique en présence de corps réducteurs tels que le fer, le zinc, l'étain et certaines matières organiques.

On a cherché à fixer le bleu de molybdène sur fibres textiles.

Le docteur Keller, de Spire (1), propose de mordancer le tissu en acide phosphomolybdique et de passer ensuite en solution de protochlorure d'étain.

L'acide phosphomolybdique est appliqué en solution alcaline et déplacé par un acide. Dès qu'on entre en sel d'étain, le bleu se développe, la nuance varie du clair au foncé, suivant la concentration du bain.

Le docteur Kurrer (2) préfère imprégner la fibre d'une solution de molybdate d'ammoniaque, il sèche ensuite et passe en acide chlorhydrique, puis en sel d'étain ; on lave et on sèche. Le bleu moyen est fourni par une solution de molybdate à 20° Baumé.

La couleur fixée peut être considérée comme du molybdate molybdique et stannique.

Les unis réussissent mieux sur soie que sur coton. On peut enlever comme sur fond bleu cuvé, en plaquant en bichromate et en imprimant une couleur acide.

L'acide molybdique est abondant, en Allemagne, où l'on trouve des gisements considérables de molybdate de plomb. Sa préparation avec le minerai est facile ; il suffit de fondre parties égales de minerai et de soude calcinée. On décante le molybdate de soude ; on dissout dans l'eau chaude, on concentre, on neutralise par l'acide azotique en excès, en faisant bouillir jusqu'à ce que tout l'acide molybdique se soit déposé. Il ne reste plus qu'à laver et à sécher.

Un certain nombre d'autres métaux, tels que le vana-

(1) *Dingler's Polyt. Journ.*, CXXIX, 465.

(2) *Dingler's Polyt. Journ.* CXXIX, 139. *Bulletins de la Société d'encouragement*, 1854, 547.

dium, le tungstène, le titane, etc., donnent des oxydes bleus ou verts qui pourraient être susceptibles d'applications industrielles.

M. Versmann a exposé à Londres, en 1862, une série de couleurs dérivées du tungstène, parmi lesquelles se remarquait un bleu composé d'oxyde intermédiaire W^2O^3, W^2O^2, obtenu par l'action de l'hydrogène sur l'acide tungstique (1).

COULEURS VERTES COMPOSÉES.

Beaucoup de verts du commerce résultent du mélange du bleu et du jaune, principalement de bleus de Prusse et de jaunes de chrome. La nomenclature de ces couleurs est très-chargée et n'a rien de fixe. En variant les proportions des parties constituantes, on peut modifier les teintes d'une foule de manières. La qualité dépend de celle des produits élémentaires et de l'intimité du mélange.

Le vert anglais, par exemple, est un mélange de chromate de plomb, de bleu de Prusse, avec une proportion notable de sulfate de baryte. Ce produit est fabriqué d'une manière très-économique ; on teint le sulfate de baryte par addition successive d'acétate de plomb et de bichromate de potasse, on lave et on ajoute à la masse jaune du bleu de Prusse en suspension.

M. Vogel (2) propose de produire le vert d'un coup, en ajoutant après l'acétate de plomb un mélange de bichromate et d'une solution acétique de bleu de Prusse.

On peut remplacer le ferrocyanure de ferricum par de l'outremer, que l'on teint en jaune de chrome, et le sel de plomb par de l'azotate de bismuth, qui donne de belles nuances, mais à des prix trop élevés.

(1) Hofmann, *Rapport du jury international*, 1862, p. 83. Patentes 64, 88 277, du 8 janvier, 11 janvier et 12 septembre 1859.

(2) *Répertoire de chimie appliquée*, t. IV, p. 407.

COULEURS BRUNES ET NOIRES.

1° Sulfures métalliques divers.

2° Oxydes bruns (Peroxydes de manganèse et de plomb). Brun van Dyck ou brun au fer.

3° Terre d'ombre. Terre de Cologne. Terre de Sienne. Brun de Prusse.

4° Noir de charbon ou de fumée.

Les sulfures métalliques bruns ou noirs, inaltérables à l'air, et insolubles dans l'eau, ont été quelquefois employés comme moyen de coloration des tissus.

Leur fixation s'effectue toujours en les formant directement sur la fibre.

Trois méthodes générales peuvent conduire à ce but :

1° Le sulfure est soluble dans un réactif alcalin, tels qu'ammoniaque, sulfures alcalins. En imprimant cette solution et en saturant l'alcali par immersion dans un acide, le sulfure métallique se sépare et se trouve adhérent à la fibre.

2° On imprègne le tissu d'un sel métallique soluble précipitable par l'hydrogène sulfuré, et on passe en solution de ce gaz, ou on expose les pièces dans une atmosphère chargée de gaz sulfhydrique.

Ce procédé a été appliqué par M. Bosc (1), en 1820, à la coloration par l'acétate de plomb et l'acétate de cuivre.

Dans ces conditions et avec le sel de saturne on obtient des nuances riches et nourries variant du vigogne clair au brun foncé. La laine se colore mieux que la soie, et celle-ci mieux que le coton.

3° M. Sacc (2) propose l'emploi des hyposulfites. Il se fonde sur la propriété bien connue de certains hyposulfites

(1) *Bulletins de la Société d'encouragement*, 1820, 316.

(2) *Bulletins de la Société d'encouragement*, 1858, 415. (Rapport de M. Salvetat.)

de se décomposer par la chaleur en sulfates et sulfures métalliques. En imprimant un sel de plomb, de cuivre, de mercure, de cadmium, de cobalt ou de nickel, mélangé à de l'hyposulfite de soude, et en soumettant le tissu au vaporisage, la réaction indiquée plus haut s'effectue et le sulfure colorant est fixé.

Les sels de bismuth, d'étain et d'antimoine ne peuvent être employés, car leurs dissolutions décomposent de suite les hyposulfites alcalins, et forment immédiatement des sulfures insolubles, qui ne contractent plus d'adhérence avec l'étoffe. M. Sacc a publié des recettes pour obtenir ainsi le jaune de cadmium, le vert de cuivre, les gris de nickel, de cobalt, de plomb et de mercure.

BRUNS AU MANGANÈSE.

Les oxydes naturels de manganèse, tels que hausmanite ($Mn^3 O^4$), braunite ($Mn^2 O^3$), pyrolusite ou peroxyde de manganèse (MnO^2), et les reproductions artificielles de ces minéraux peuvent servir comme couleurs variant du brun rougeâtre au brun noirâtre.

On obtient du bioxyde de manganèse en poudre très-fine et d'une assez belle nuance noir-brun, en traitant le carbonate de manganèse précipité par du chlorure de chaux. On peut utiliser, pour la préparation du carbonate de manganèse, les résidus de la fabrication du chlore, la présence du fer ne gênant pas.

L'application du bioxyde de manganèse sur tissu date de 1815 ; elle a été réalisée pour la première fois par MM. Hartmann de Munster (1). La couleur est connue sous les noms de bistre, solitaire, tête de Maure.

Les principes de sa fixation sont très-simples et reposent sur une série de réactions chimiques bien définies, dans lesquelles le tissu ne joue que le rôle de récipient.

(1) Persoz, *Impression des tissus*. t. III, 137.

La fibre est imprégnée uniformément (au foulard), ou par place (par voie d'impression), d'une solution de sel de protoxyde de manganèse (chlorure, sulfate ou acétate). Après dessiccation, le tissu est passé dans une lessive de soude caustique qui déplace de l'hydrate de protoxyde de manganèse.

Cet oxyde est blanc au moment de sa formation, mais il ne tarde pas à attirer l'oxygène de l'air, en prenant une teinte brune de plus en plus foncée. Par la simple exposition au contact de l'air, on n'arrive jamais à une nuance suffisamment intense, et l'oxydation doit toujours être complétée par un passage dans un bain de chlorure de chaux.

Cette dernière phase de l'opération peut se formuler ainsi :

$$2\left(\begin{matrix}Mn_{''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2+\left.\begin{matrix}Cl^2\\Ca_{''}\end{matrix}\right\}O^2=\underbrace{Cl^2Ca_{''}}_{\text{Chlorure de calcium.}}+H^4O^2+2(Mn_{''}O^2).$$

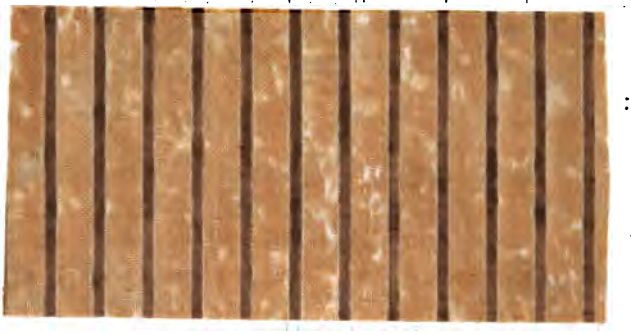
Pour les fonds unis on doit observer les précautions suivantes, indispensables au succès (Persoz) :

1° Employer un sel de manganèse neutre, afin de pouvoir dessécher promptement et éviter le coulage, sans être exposé à brûler l'étoffe. On utilise avec avantage les résidus de la préparation du chlore, en saturant l'excès d'acide libre par du sel de soude, ou en neutralisant par du pyrolignite de plomb (acétate de manganèse avec acide acétique libre).

2° Opérer le déplacement de l'oxyde manganeux avec une solution caustique de soude. Cette lessive doit être concentrée, pour que l'étoffe subisse la contraction qui doit retenir le bistre ; chaude, pour prévenir la formation de l'hydrate plus difficile à oxyder ; et enfin exempte de carbonate, vu que le carbonate de manganèse, engendré par là, serait aussi plus difficile à suroxyder.

La lessive doit marquer au moins 15° Baumé, très-souvent on la monte à 22° Baumé. Pour les impressions bistres, il suffit de la prendre à 8° Baumé et à 80° de température. Il est très-facile d'enlever le brun au manganèse sur fonds unis. Divisé comme il l'est, il se réduit avec la plus grande rapidité sous l'influence d'une solution de protochlorure d'étain additionnée d'acide chlorhydrique. En imprimant une pareille préparation, on voit immédiatement apparaître le blanc.

23. Échantillon de bistre au manganèse.



La remarquable propriété du bioxyde de manganèse, fixé sur fibre, de favoriser la précipitation de l'indigo dans le cuvage, a reçu des applications intéressantes dont il sera question plus tard.

Le *peroxyde puce* de plomb pourrait se fixer à peu près dans les mêmes conditions que le bioxyde de manganèse (impression d'un sel de plomb, et passage au chlorure de chaux), mais la fabrication ne s'est jamais emparée de ce genre.

Le *brun van-Dyck* employé dans la peinture se prépare en calcinant à plusieurs reprises le peroxyde de fer ; sa composition le rapproche, par conséquent, de l'oxyde de fer magnétique.

La *terre d'ombre* ou terre de Cologne est une substance

terreuse, à grains fins, friable, douce au toucher, presque aussi légère que l'eau. Sa couleur est d'un brun assez clair. Elle brûle à la manière de l'amadou, et renferme souvent des débris de végétaux.

Sa composition la range parmi les lignites.

Carbone	37,4
Cendres	5,7
Matières volatiles	56,9

Elle est employée comme couleur.

Sous le nom de terre d'ombre, on désigne aussi, souvent, une substance naturelle brune, trouvée dans l'île de Chypre et composée d'oxyde de manganèse, d'oxyde de fer hydraté et de silice. Ce produit sert comme couleur d'application.

NOIRS AU CHARBON.

Les noirs dérivés du carbone s'obtiennent par la décomposition sèche de diverses matières organiques. Tels sont les noirs de pêche, de hêtre, de liége, de vigne, de châtaigne et le noir d'os ou d'ivoire.

Le noir d'os, réduit en poudre impalpable et broyé à l'eau, est employé dans l'impression des tissus et se fixe à l'albumine.

Les noirs très-divisés formés par la combustion incomplète des matières résineuses, grasses et en général des composés riches en carbone, noirs connus sous le nom de noirs de fumée, servent également pour obtenir des impressions grises, sur tissu. On doit préalablement leur faire subir une préparation, qui les débarrasse des matières goudronneuses dont ils sont imprégnés, et les rend susceptibles de se délayer dans l'eau avec facilité.

Nous avons déjà parlé des divers procédés usités pour atteindre ce but.

Les noirs de fumée sont d'autant plus purs et plus beaux,

que les matériaux employés à leur préparation sont eux-mêmes plus purs.

Lorsqu'une matière organique riche en carbone se décompose par la chaleur, elle donne des hydrogènes carbonés. Si la quantité d'oxygène fournie à leur combustion n'est pas suffisante, une grande partie du carbone se sépare, sous forme d'une poudre très-divisée. Telle est la théorie très-simple, on le voit, de la génération du noir de fumée (1).

(1) Voir, pour plus de détails de fabrication, le *Traité de chimie appliquée aux arts*, de M. Payen.

LIVRE QUATRIÈME

MATIÈRES COLORANTES ORGANIQUES ARTIFICIELLES

Pendant longtemps on s'est borné, dans les procédés de teinture et de coloration des tissus, à appliquer les matières colorantes que les règnes végétal et animal nous offrent toutes formées.

Les progrès accomplis dans cette voie consistaient à rechercher des méthodes convenables pour rendre les couleurs dérivées plus belles et plus stables, et à augmenter, par des investigations poussées dans la flore de tous les pays, les ressources dont on disposait.

Le climat de l'Europe n'est pas favorable à la culture de la plupart des plantes tinctoriales ; aussi avons-nous été, durant cette période, sous la dépendance du commerce d'outre-mer.

L'étude des composés organiques, poursuivie d'année en année, par une vaillante armée de chimistes, amenait, pendant ce temps, la découverte d'une innombrable quantité de produits artificiels. Quelques-uns de ceux-ci jouissant de propriétés colorantes et tinctoriales bien définies, l'industrie sut s'en emparer et élargit considérablement ses moyens d'action.

Avouons, cependant, que dans la recherche des couleurs

factices la pratique a souvent devancé les investigations de la science.

C'est ainsi que des lichens parfaitement incolores fournissaient, sous l'influence de l'air et de l'urine putréfiée, une belle substance rouge violacée, bien avant que les chimistes se soient emparés de cette question, pour montrer comment les acides colorables de ces plantes se changent en orcine et celle-ci en orcéine colorée, sous l'influence de l'oxygène et de l'ammoniaque.

On préparait la cochenille ammoniacale sans savoir au juste à quel ordre de réaction il convenait d'attribuer le développement de cette nouvelle nuance amaranthe.

Abandonnant l'ordre historique, pour étudier en premier lieu les matières colorantes les mieux définies dans leur composition, leur constitution chimique et leurs propriétés, nous allons passer en revue ceux de ces corps que l'industrie doit réellement au progrès de la chimie pure. Les principaux groupes de composés organiques dont elles dérivent nous serviront de base de classification.

Nous trouvons ainsi :

1° Les couleurs dérivées de l'acide urique.

2° Les couleurs engendrées, par l'aniline et les alcalis huileux non oxygénés, homologues, isologues et analogues de l'aniline.

3° Les couleurs de l'acide phénique ou phénol et de ses analogues.

4° Les couleurs de la naphtaline.

5° Les couleurs dérivées des alcaloïdes végétaux.

6° Quelques couleurs d'origines diverses.

Le lien commun de tous les produits organiques est la présence du carbone comme élément constituant essentiel de leur molécule.

Les uns sont formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène; les autres renferment en outre de l'azote, avec ou sans oxygène.

Ils sont, par conséquent, comme toutes les matières organiques, instables sous l'influence de la chaleur, faciles à transformer, dans diverses conditions, et combustibles en présence de l'oxygène et d'une température élevée. Les produits de la combustion sont : l'acide carbonique, l'eau et l'azote.

Parmi les couleurs organiques, les unes fonctionnent comme acides faibles, les autres sont de véritables alcalis à la manière de l'ammoniaque, d'autres enfin sont neutres.

Nous n'entrerons pas ici plus loin dans le domaine des généralités, de crainte de toucher à des connaissances non encore acquises.

CHAPITRE PREMIER

COULEURS DÉRIVÉES DE L'ACIDE URIQUE. — PURPURATES MUREXIDE (1).

L'acide purpurique, dont la murexide représente le sel ammoniacal, est un des termes les plus intéressants du groupe urique si bien étudié par MM. Liebig et Wœhler.

Nous nous occuperons donc avant tout du corps générateur, de l'acide urique.

ACIDE URIQUE.

$$C^5H^4Az^4O^3 + H^2O^2.$$

Il n'a pas encore été reproduit artificiellement, pas même au moyen de ses dérivés les plus directs, ce qui ne consti-

(1) Beaucoup de documents relatifs à l'histoire industrielle de cette couleur m'ont été fournis par M. Ch. Lauth, dont les travaux ont puissamment contribué à propager l'emploi du rouge de murexide dans la teinture et l'impression. Ce rouge n'est plus employé, mais il a servi à fixer l'attention des coloristes sur le parti que l'on peut tirer des couleurs artificielles, et par conséquent, il a inauguré une phase nouvelle pour l'industrie des toiles peintes.

tuerait encore qu'un cercle vicieux. C'est un produit excrémentitiel, un des termes de la destruction et de l'oxydation des composés azotés protéiques albuminoïdes, au sein de l'économie animale. Les conditions de cette oxydation n'ont pas pu être trouvées en dehors du laboratoire physiologique.

Il fut découvert par Scheele (1) dans les calculs vésicaux, et reçut de lui le nom d'acide lithique. Vauquelin le retrouva dans les excréments de serpent, formés en majeure partie d'urate acide d'ammoniaque, Brugnatelli démontra son existence dans les excréments des vers à soie, et Robiquet dans les cantharides.

L'acide urique est constant et normal dans l'urine des mammifères et surtout des carnivores.

Le sédiment rougeâtre qui se sépare dans l'urine, après la fermentation acide, se compose d'acide urique. Les concrétions déposées dans les articulations des goutteux sont formées d'urate de soude. Les excréments d'oiseaux en contiennent de notables proportions. Le guano produit par l'accumulation séculaire et progressive de la fiente d'oiseaux aquatiques, sur les rochers de certaines îles de la mer du Sud, près du Pérou et de la Patagonie, constitue, non la source la plus riche, mais certainement la plus abondante et la seule industrielle de ce corps. La condition essentielle pour la formation de couches de guano est l'absence des pluies dans les parages où on le trouve.

Propriétés. — A l'état sec et pur, l'acide urique se présente sous forme d'une poudre d'une blancheur éclatante, composée de paillettes cristallines satinées, sans odeur ni saveur. Il est insoluble dans l'eau froide, soluble dans 1800 à 1900 parties d'eau bouillante.

L'acide sulfurique concentré et chauffé à 60° le dissout

(1) En 1776, Scheele observa également que la solution nitrique d'acide urique teint la peau en rouge solide.

facilement sans le décomposer, et laisse déposer par le refroidissement des cristaux volumineux contenant

$$C^5H^4Az^4O^3 + 4SO^4H^2,$$

que l'eau décompose immédiatement en précipitant l'acide urique.

Cet acide est bibasique. Il donne avec les alcalis des sels neutres $C^5\ H^2\ M^2\ Az^4\ O^3$ solubles et des urates acides $C^5\ H^3\ MAz^4\ O^3$ insolubles ou peu solubles.

Les autres urates préparés par double décomposition sont insolubles.

Les acides forts décomposent les urates alcalins et précipitent de l'acide urique. L'acide carbonique donne, dans les solutions des urates neutres alcalins, des dépôts d'urates acides.

L'acide urique donne naissance à de nombreux dérivés, particulièrement étudiés par MM. Liebig et Wœhler (1). Parmi eux figure la belle matière colorante pourpre, qui a fixé l'attention des industriels.

Voici en résumé les principales réactions :

1° Sous l'influence des agents oxydants, tels que l'acide azotique ou un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potassium, il se dédouble en urée et en alloxane.

$$\underbrace{C^5H^4Az^4O^3}_{\text{Ac. urique.}} + H^2O + O = \underbrace{CH^4Az^2O}_{\text{Urée.}} + \underbrace{C^4H^2Az^2O^4}_{\text{Alloxane.}}$$

2° Par une oxydation plus avancée l'alloxane elle-même se transforme en acide parabanique :

$$\underbrace{C^4H^2Az^2O^4}_{\text{Alloxane.}} + O = CO^2 + \underbrace{C^3H^2Az^2O^3}_{\text{Ac. parabanique.}}$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharm.*, XXVI, 241.

3° Les agents réducteurs (hydrogène sulfuré, mélange de zinc et d'acide chlorhydrique), désoxydent l'alloxane et la convertissent en alloxantine :

$$\underbrace{2C^4H^2Az^2O^4}_{\text{Alloxane.}} + H^2 = \underbrace{C^8H^4Az^4O^7}_{\text{Alloxantine.}} + H^2O$$

4° A l'ébullition, l'hydrogène sulfuré convertit l'alloxane en acide dialurique :

$$\underbrace{C^4H^2Az^2O^4}_{\text{Alloxane.}} + H^2 = \underbrace{C^4H^4Az^2O^4}_{\text{Ac. dialurique.}}$$

5° L'alloxantine traitée par du chlorhydrate d'ammoniaque se dédouble en alloxane et dialuramide :

$$\underbrace{C^8H^4Az^4O^7}_{\text{Alloxantine.}} + ClAzH^4 = \underbrace{C^4H^2Az^2O^4}_{\text{Alloxane.}} + \underbrace{C^4H^5Az^3O^3}_{\text{Dialuramide.}} + ClH$$

6° La murexide ou purpurate d'ammonium $(C^8H^4[AzH^4]Az^5O^6)$ se forme dans les circonstances suivantes :

a. Par l'oxydation de la dialuramide par l'oxyde de mercure ou l'oxyde d'argent :

$$\underbrace{2C^4H^5Az^3O^3}_{\text{Dialuramide.}} + O = \underbrace{C^8H^8Az6O^6}_{\text{Murexide.}} + H^2O$$

b. Par l'action de l'ammoniaque sur l'alloxantine :

$$\underbrace{C^8H^4Az^4O^7}_{\text{Alloxantine.}} + 2AzH^3 = \underbrace{C^8H^8Az^6O^6}_{\text{Murexide.}} + H^2O$$

c. Par l'action de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque sur l'alloxane, ou mieux un mélange d'alloxane et d'alloxantine.

d. Par la décomposition sèche de l'alloxane seule, ou mieux encore en présence d'une matière organique azotée.

Préparation de l'acide urique. C'est en 1853 que l'on

songea sérieusement à appliquer la murexide sur tissus; avant cette époque, les chimistes préparaient la petite quantité d'acide urique nécessaire à leurs expériences, au moyen des excréments de boa, des calculs de la vessie, ou de la fiente de pigeons ou de poules.

Ces produits contiennent principalement de l'urate acide d'ammonium. La masse est bouillie avec une solution de potasse caustique à 10 p. 100, jusqu'à disparition complète de toute odeur ammoniacale. Le liquide, traité par un courant d'acide carbonique, donne un précipité d'urate acide de potasse. Celui-ci est lavé, redissous dans la lessive alcaline, et la solution sursaturée par de l'acide chlorhydrique abandonne l'acide urique tout à fait blanc, si l'on s'est servi d'excréments de boa. Quand on emploie les excréments d'oiseaux, il vaut mieux remplacer la potasse par du borax; on dissout moins de matières animales étrangères. L'acide obtenu ainsi coûtait environ 4 à 500 fr. le kilogramme. Le prix s'abaissa rapidement à 30 et même à 12 et 10 fr. le kilogramme, dès que le produit trouva un débouché industriel.

M. Kessler, fabricant à Metz, a le premier préparé de l'acide urique à des prix abordables.

Le guano, seule matière première utilisable en grand, est un mélange assez complexe d'urate acide d'ammoniaque, d'acide urique, de guanine; de phosphates, d'oxalates, de carbonates d'ammoniaque, de chaux et de magnésie, de sable, de sulfate de chaux et de diverses matières organiques (albumine, mucus; matières brunes, ulmiques, etc.)

Une bonne méthode d'extraction industrielle consiste à traiter le guano par de l'acide chlorhydrique étendu et chaud, qui enlève l'ammoniaque et dissout les phosphates, carbonates et oxalates alcalino-terreux.

On décante le liquide acide clair après dépôt et on le fait servir à de nouveaux épuisements jusqu'à ce qu'il soit saturé.

Le résidu insoluble traité une seconde fois par l'acide, lavé et séché, peut servir directement à la fabrication de la murexide. C'est un mélange de sable, de sulfate de chaux, d'acide urique et de quelques matières organiques.

On préfère, le plus souvent, arriver à un produit plus pur ; à cet effet, on traite l'acide brut par une lessive étendue et bouillante de soude caustique et on précipite par l'acide chlorhydrique. 150 kilog. de guano exigent environ 150 kilog. d'acide chlorhydrique, tant pour le premier traitement que pour saturer la soude, et 60 kilog. de cristaux de soude caustifiés préalablement par 60 kilog. de chaux.

On peut calculer, d'après cela, le prix de revient de l'acide urique.

150 kil. de guano à 35 fr. les 100 kil.....	52f,50
150 kil. d'acide chlorhydrique.....	18f,00
60 kil. sel de soude cristallisé.....	15f,50
60 kil. chaux.....	2f,00
Main-d'œuvre, combustible, frais généraux.....	30f,50
	118f,50

Le rendement au minimum est de 10 p. 100, on obtient par conséquent 18 kilogr., et 1 kilogr. coûte 8 francs.

M. Lauth a proposé de délayer le guano dans l'acide sulfurique concentré et de précipiter par l'eau la bouillie claire ainsi formée. Le dépôt lavé à l'eau est ensuite traité par la soude caustique comme ci-dessus.

M. Baeyer (1) a cherché à reproduire artificiellement l'acide urique, en faisant réagir le cyanate de potasse en solution aqueuse sur la dialuramide. La réaction se fait dans le sens prévu, d'après l'équation

$$C^4H^5Az^3O^3 + \left.\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right\}O = C^5H^4Az^4O^3 + H^2O.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. CXXVII, p. 1 et 199.

Mais, au lieu d'acide urique, on obtient un isomère, l'acide pseudo-urique qui donne des sels à un atome de métal plus ou moins solubles dans l'eau. L'action de l'acide nitrique sur l'acide pseudo-urique, donne de l'alloxane et de l'urée, comme avec l'acide urique lui-même.

Alloxane. Elle cristallise dans l'eau sous deux formes distinctes. Pendant le refroidissement d'une solution saturée à chaud, elle prend la forme de prismes volumineux à base rectangulaire, contenant quatre molécules d'eau de cristallisation. Ces cristaux sont très-efflorescents. Si, au contraire, ils se déposent d'une solution chaude, ils sont petits, non efflorescents et ne contiennent qu'une molécule d'eau, leur forme est celle d'octaèdres rhomboïdaux.

L'alloxane est très-soluble dans l'eau, de couleur jaune clair. Ses solutions tachent, au bout de quelque temps, l'épiderme en rouge pourpré. Par l'ébullition avec de l'eau l'alloxane s'altère et se transforme en un mélange d'alloxantine et d'acide parabanique, avec dégagement d'acide carbonique :

$$\underbrace{3C^4H^2Az^2O^4}_{\text{Alloxane.}} = \underbrace{C^8H^4Hz^4O^7}_{\text{Alloxantine.}} + \underbrace{C^3H^2Az^2O^3}_{\text{Ac. parabanique.}} + CO^2.$$

Elle forme avec les alcalis et les terres alcalines des combinaisons (alloxanates $C^4\,H^2\,M^2\,Az^2\,O^5$) dont les acides forts séparent, non de l'alloxane, mais de l'acide alloxanique $C^4\,H^4\,Az^2\,O^5$.

Un excès d'ammoniaque transforme l'alloxane en acide mycomélique :

$$\underbrace{C^4H^2Az^2O^4}_{\text{Alloxane.}} + 2AzH^3 = \underbrace{C^4H^4Az^4O^3 + H^4O^2}_{\text{Ac. mycomélique.}}$$

L'alloxane bouillie avec la baryte se dédouble en urée et acide mésoxalique :

$$\underbrace{C^4H^2Az^2O^4}_{\text{Alloxane.}} + H^4O^2 = \underbrace{CH^4Az^2O}_{\text{Urée.}} + \underbrace{C^3H^2O^5}_{\text{Ac. mésoxalique.}}$$

Préparation de l'alloxane. Le procédé généralement suivi consiste à oxyder l'acide urique par l'acide nitrique. On ajoute l'acide urique, par petites portions à la fois, à de l'acide nitrique exempt de vapeurs nitreuses, en remuant après chaque addition, et en ayant soin d'éviter une trop forte élévation de température. On emploie environ une partie d'acide urique pour trois à quatre parties d'acide nitrique. A mesure que l'alloxane se forme, elle se dépose en petits cristaux qu'on sépare de l'eau mère acide. Après les avoir fait égoutter sur un entonnoir bouché avec de l'amiante ou du verre pilé, ou encore du coton-poudre, on les étale sur des briques absorbantes. Le produit est redissous à 60° dans aussi peu d'eau que possible, et abandonné à la cristallisation.

Murexide. La belle matière colorante pourpre formée dans les circonstances relatées plus haut, et connue sous le nom de murexide ou de purpurate d'ammoniaque, a été découverte par Scheele, étudiée par Prout (1), et particulièrement par MM. Liebig et Wœhler, qui établirent sa véritable composition.

On doit considérer la murexide comme le sel ammoniacal d'un acide non encore isolé, l'acide purpurique. Lorsqu'on cherche à remplacer, dans le purpurate d'ammoniaque, l'ammonium par de l'hydrogène, par voie de double échange avec un acide minéral fort, l'acide purpurique se dédouble en alloxane et dialuramide :

$$\underbrace{C^8H^5Az^5O^6 + H^2O}_{\text{Acide purpurique.}} = \underbrace{C^4H^2Az^2O^4}_{\text{Alloxane.}} + \underbrace{C^4H^5Az^3O^6}_{\text{Dialuramide.}}$$

La murexide cristallise en prismes quadrilatères raccourcis, d'un beau vert doré, comme les ailes de scarabée.

Placés entre l'œil et la lumière, ils paraissent rouge-

(1) *Annalen of Philosoph.*, XIV, p. 363.

grenat. La poudre est rouge. Les cristaux contiennent une molécule d'eau qu'ils perdent à 100°.

Elle est insoluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble à froid dans l'eau qu'elle colore néanmoins en rouge, plus soluble dans l'eau chaude.

Le purpurate d'ammoniaque se dissout beaucoup mieux dans une solution de nitrate de plomb avec lequel il ne fait pas double décomposition. Il donne avec un certain nombre de sels métalliques (baryum, argent, mercure) des précipités de purpurates insolubles. L'acétate de plomb précipite également, au bout d'un certain temps, la murexide. Elle se dissout dans la potasse caustique avec une magnifique coloration bleue qui disparaît sous l'influence de la chaleur.

M. Beilstein (1) considère l'acide purpurique comme bibasique. La murexide serait du purpurate acide d'ammonium. Les sels acides se forment plus facilement que les sels neutres. Il donne l'analyse d'un certain nombre de purpurates obtenus par double décomposition, tels que :

1° Le purpurate acide de potassium $C^8H^4KAz^5O^6$, poudre rouge-brun, cristalline, obtenue en précipitant une solution concentrée de murexide par un excès de salpêtre, et en faisant bouillir pour décomposer toute la murexide.

2° Le purpurate acide de sodium, $C^8H^6NaAz^5O^6$; sel rouge peu soluble; il se prépare comme le précédent. La coloration bleue due à l'action des alcalis dérive de la production d'un sel neutre.

3° Le purpurate acide de baryum ; précipité vert foncé.

4° Le purpurate neutre de chaux ; précipité cristallin vert foncé.

5° Le purpurate acide d'argent ; précipité d'un pourpre clair, obtenu en décomposant la murexide par le nitrate d'argent, en présence d'un léger excès d'acide azotique.

6° Le purpurate neutre d'argent ; précipité brun-rouge.

(1) *Annalen der Chemie und Pharm.*, CVII, p. 176.

7° Le purpurate de mercure ; précipité pourpre magnifique, obtenu par l'acétate de mercure et la murexide.

Préparation de la murexide (1). En grand aussi bien que dans les laboratoires, cette opération est délicate et difficile à mener à coup sûr. Les conditions de succès doivent être déterminées avec soin et précision, à cause de l'extrême facilité avec laquelle cette substance se transforme, dès que l'on depasse les proportions convenables des corps réagissants et le degré de chaleur voulu.

Nous ne parlerons ici que des procédés industriels. Au début, la murexide se vendait en pâte, puis en poudre, mais on finit par la livrer en cristaux.

Murexide en pâte, *carmin de pourpre*. On dispose à la suite les unes des autres une série de terrines en grès de 5 à 6 litres de capacité, en versant dans chacune 1 litre d'acide azotique. On ajoute l'acide urique par petites portions à la fois, en employant les précautions indiquées à propos de la préparation de l'alloxane. Les vases sont beaucoup plus grands que le contenu, afin que la mousse abondante qui se forme ne déborde pas. Chaque terrine exige environ 1 kilog. d'acide urique. L'opération est terminée au bout de 10 à 12 heures et donne un liquide brun qui renferme du nitrate d'urée, de l'alloxane, de l'alloxantine et de l'acide parabanique, avec un dépôt d'acide urique non modifié. La présence simultanée de l'alloxane et de l'alloxantine est très-favorable au développement du rouge. Ces deux corps forment à la surface du liquide une croûte cristalline.

Cette solution acide est évaporée au bain-marie, dans des chaudières en fonte émaillée, à une température qui ne doit pas dépasser 80°. Elle se colore peu à peu en rouge et finit, en s'épaississant, par devenir d'un brun foncé. La pâte durcit par le refroidissement.

(1) Communication de M. Ch. Lauth. Hoffmann, *Rapport du jury international*, 1862, p. 118. — Broomann, *Repert. of Pat. Inv.*, 1857, 425.

Pendant la concentration, l'urée se décompose, et l'ammoniaque naissante qui en dérive réagit sur le mélange d'alloxane et d'alloxantine, pour donner la murexide. Il est plus avantageux de saturer l'acide nitrique libre, avant de chauffer, soit par de l'ammoniaque, soit par du carbonate de soude; dans ce dernier cas il se forme du purpurate de soude.

Murexide en poudre. M. Lauth a proposé le procédé suivant : On dissout 1 kilog. d'acide dans 900 grammes d'acide azotique; on neutralise par 200 grammes d'ammoniaque, puis on chauffe au bain-marie. Quand la température a atteint 70 à 75°, on ajoute au mélange 125 grammes de sulfite de soude. Il se forme de l'alloxantine, et immédiatement après de la murexide. Le produit est lavé avec soin et séché à l'étuve. 1 kilog. d'acide urique donne par ce procédé 400 grammes de murexide en poudre, coûtant environ 30 fr. le kilog.

Murexide en cristaux. On forme une solution d'alloxane à 30° Baumé, et on la sature par l'ammoniaque en ayant soin de n'ajouter cette dernière que peu à peu et en attendant chaque fois que le bain soit redevenu acide. Quand la saturation est complète, ce qui exige environ 30 p. 100 en volume, on chauffe. La solution rougit promptement, et devient d'un pourpre magnifique. A ce moment on abat le feu et on laisse refroidir. La murexide se sépare alors en cristaux.

M. Cam. Kœchlin obtenait de la murexide cristallisée en employant directement la solution d'acide urique dans l'acide azotique, traitant par une quantité convenable d'ammoniaque et chauffant à 60°.

La murexide en pâte, coûtant d'abord 36 fr. le kilog., a été vendue 12 à 10 fr.

La murexide en poudre s'est abaissée de 120 à 40 fr.

La murexide cristallisée valait de 60 à 70 fr. le kilog.

Par l'action du cyanure de potassium sur l'acide picrique

(trinitrophénique), M. Hlasiwetz obtient un sel dont la composition et beaucoup de propriétés sont semblables à celles du purpurate de potassium. Quelques chimistes considèrent les deux produits comme identiques. Nous parlerons de ce corps à propos des couleurs dérivées du phénol ; il est connu sous le nom d'isopurpurate de potasse.

D'après les expériences de Rochleder (1), on obtient par l'action du chlore sur la caféine, en présence de l'eau, un produit que l'on peut considérer comme de la diméthylalloxantine

$$C^8(CH^3)^2Az^4O^7.$$

La caféine a pour formule $C^8H^{10}Az^4O^2$ et s'extrait du café et du thé.

La diméthylalloxantine cristallisée donne avec les alcalis et les terres alcalines des combinaisons d'un violet foncé. L'ammoniaque la convertit en un corps violet foncé dont les solutions sont rouge-murexide. Ce dérivé peut être considéré comme de la diméthylmurexide.

La diméthylalloxantine devient bleu d'indigo avec les sels ferreux et l'ammoniaque ; elle produit sur la peau des taches rouges.

APPLICATION DE LA MUREXIDE ET DES PURPURATES A LA COLORATION DES FIBRES TEXTILES.

Les premiers essais sérieux de coloration des fibres datent de 1853. Ils ont été faits par M. A. Schlumberger (2) sous l'inspiration et la direction de M. le docteur Sacc. M. Sacc avait été frappé de la belle coloration pourpre que prennent

(1) *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. LXXI, p. 1 et LXXXIII, p. 56 et 123.

(2) *Mémoire traitant du rouge de murexide sur laine*, par M. Schlumberger. *Bulletin de la société industrielle de Mulhouse*, t. XXV, p. 242, 28 septembre 1853.

les ongles et la peau après avoir été mouillés quelque temps auparavant avec une solution d'alloxane.

Cependant Prout, dès le commencement de ce siècle, avait montré que les purpurates de zinc, de mercure et d'argent peuvent, grâce à leur éclat et à leur insolubilité, servir en peinture.

En 1820, le docteur Kopp, de Hanau, appliqua l'acide purpurique de Prout sur plusieurs espèces de tissus sur lesquels il développe, à l'aide du fer chaud, une couleur pourpre dont il ne dit rien de plus. M. Liebig essaya d'appliquer la murexide sur la soie, mais sans grand succès.

Le procédé primitif de MM. Sacc et Schlumberger ne s'applique qu'à la laine et consiste à mordancer la fibre dans une solution de parties égales de bichlorure d'étain et d'acide oxalique, marquant 1° pendant une heure, à 30° Réaumur; on lave ensuite et on sèche. La laine ainsi préparée est plongée dans un bain d'alloxane contenant de 25 à 60 grammes par litre, puis exposée à l'air pendant quelque temps, dans une atmosphère humide et à 20° Réaumur (1). On développe la nuance rouge-amaranthe en appliquant le tissu sur une plaque en tôle chauffée à la vapeur et en le repassant de l'autre côté avec un fer également chauffé à 100°.

La chaleur sèche est ici nécessaire et ne peut être remplacée par le vaporisage qui ne donne pas de rouge; bien plus, un tissu, coloré en amaranthe par le procédé précédent, se décolore lorsqu'on le passe à la vapeur ou en eau bouillante. Ce dernier effet paraît dû, d'après les essais de M. Schlumberger, à l'influence de l'acide stannique du mordant, car la laine non mordancée, chargée d'alloxane modifiée par une première chaleur sèche, non-seulement supporte l'eau bouillante, mais y acquiert encore une teinte

(1) M. D. Dollfus a observé qu'en soumettant les tissus imbibés d'alloxane à l'action de vapeurs ammoniacales concentrées, l'aérage préalable devenait inutile, et que le mordançage même n'est pas nécessaire.

égale à celle donnée par les laines préparées. Cette méthode n'a pas été suivie en grand, d'abord parce que le chauffage nécessaire est peu pratique, mais surtout à cause de l'extrême difficulté que l'on éprouvait à obtenir des teintes égales et uniformes, le rouge se développant mieux sur certaines places que sur d'autres.

En remplaçant l'alloxane (matière colorable) par la murexide (matière colorante), MM. Depouilly frères et Lauth réalisèrent un grand progrès.

Le brevet de MM. Depouilly date du mois de juillet 1855 et se rapporte à la teinture de la soie et à la production d'une belle laque pourpre, *laque de Prout* ou purpurate de mercure.

Une solution de murexide donne avec l'acétate de mercure un beau précipité pourpre, d'une pureté et d'une richesse remarquables. Le sublimé corrosif ne précipite pas le purpurate d'ammoniaque, mais un mélange de ces deux sels est éminemment propre à teindre la soie, qui prend rapidement dans ce bain une teinte d'un riche cramoisi. On prépare séparement des solutions aqueuses de murexide et de sublimé, contenant chacune respectivement 5 p. 100 de matière. Les deux liqueurs sont mélangées à froid dans des proportions convenables et le bain est acidulé avec de l'acide azotique; on y manœuvre la soie à tiède jusqu'à ce que la teinte convenable ait été obtenue. Une immersion subséquente en solution de sublimé à 3 pour 100 avive encore la couleur; on lave ensuite à l'eau alcalisée avec du carbonate de soude, puis à l'eau pure. En remplaçant le sel mercuriel par un sel de zinc, on obtient de fort beaux oranges à base de purpurate de zinc.

Pour teindre la laine, on peut la passer d'abord dans un bain de sublimé, puis en murexide, ou procéder à l'inverse, passer en murexide, puis en sublimé chaud additionné d'un peu d'acétate de soude. On ajoute alors quelquefois du nitrate de plomb au bain colorant, pour favoriser la fixation.

MM. Depouilly frères ont été les premiers à se servir de sels métalliques pour donner à la murexide la solidité dont elle est complétement dépourvue.

M. Lauth s'est occupé avec succès de la teinture et de l'impression du coton avec cette matière colorante. Son brevet date du mois d'août 1856 et ses premiers essais remontent au mois de novembre 1855; ils ont été commencés d'après le conseil de M. J. Persoz.

M. Lauth imprime sur coton un sel de plomb, acétate et nitrate mélangés, fixe l'oxyde ou un sous-sel par un agent saturant (ammoniaque liquide étendue), lave et teint en murexide, à froid. On forme ainsi du purpurate de plomb; après un lavage parfait on transforme ce sel, d'une nuance médiocre, en purpurate de mercure, par un passage dans un bain de bichlorure additionné d'acétate de soude et d'acide acétique.

Ce procédé fut essayé en premier lieu chez MM. Koechlin, frères, et MM. Zuber, à Rixheim, montaient en même temps la fabrication de la murexide.

La méthode de M. Lauth échoua par suite de la difficulté avec laquelle le mordant de plomb se fixe régulièrement. Elle fut remplacée par une autre plus pratique due à l'initiative des chimistes de la maison Dollfus, Mieg et Cie.

Dans ce nouveau procédé, généralement adopté, la murexide est dissoute dans du nitrate de plomb, la couleur est épaissie et imprimée, et le tissu est suspendu quelque temps dans une chambre d'oxydation, puis passé dans une atmosphère ammoniacale, ou même en ammoniaque liquide; enfin le purpurate de plomb est modifié par un bain d'acétate mercurique comme dans la méthode de M. Lauth. On arrive ainsi à plus de régularité et à une plus grande facilité dans le travail; en effet, il est toujours avantageux de remplacer le foulardage par l'impression pure et simple.

Les couleurs murexides ont eu un succès éphémère malgré leur beauté. La cause principale de leur chute complète a été

la découverte, faite peu de temps après, du rouge d'aniline, plus solide et plus facile à manier.

Elles résistent assez bien au soleil, mais se décolorent avec la plus grande facilité sous l'influence de l'acide sulfureux; de sorte qu'à Londres, par exemple, où l'atmosphère contient toujours un peu de ce gaz, par suite de l'usage exclusif de combustible minéral, on trouvait les tranches des pièces, conservées en magasin, complétement décolorées.

L'échantillon suivant donne une idée de la teinte que l'on peut réaliser avec cette matière colorante.

24. Échantillon de murexide fixée sur coton.

On reconnaît le rouge-murexide fixé sur tissu :

1° A sa teinte rose ou rouge-pourpre ou amaranthe.

2° Par les réactions suivantes :

a. La couleur est détruite par les acides minéraux étendus (chlorhydrique, azotique, sulfurique).

b. Elle disparaît sous l'influence des alcalis caustiques en passant d'abord au violet-bleu. Le savon la détruit aussi peu à peu.

d. Les réducteurs tels que l'acide sulfureux, le chlorure d'étain, le sulfhydrate d'ammoniaque et le sulfate de fer détruisent vite la nuance.

APPENDICE AUX COULEURS MUREXIDE. — POURPRE DES ANCIENS.

M. le Dr Sacc (1) a publié une notice très-intéressante sur l'histoire de la pourpre chez les anciens et aux Indes, suivie d'une traduction de quelques chapitres de Pline sur la même question. Il en résulte que la pourpre ancienne dérivait d'une substance identique ou au moins très-voisine de la murexide. Nous en extrayons les passages les plus intéressants.

« L'usage de la pourpre, retirée de certaines coquilles univales, remonte à la plus haute antiquité; pendant bien des siècles, cette belle couleur, appliquée sur laine et sur lin, semble avoir été seule employée. Toujours très-rare, la pourpre n'était destinée qu'aux prêtres, aux rois et aux riches; bientôt elle devint l'apanage, puis l'emblème du pouvoir temporel; ce qui, restreignant de plus en plus l'art de la teinture, finit par le faire perdre quand les Turcs envahirent l'empire d'Orient.

« D'après les vagues descriptions que nous ont laissées les anciens du coquillage dont l'animal fournit la pourpre, on peut croire que c'est un buccin, ou un murex, une pourpre, ou une janthine; ce qui est positif, c'est que tous les animaux de ces genres donnent une couleur pourpre employée, encore à l'heure qu'il est, dans les Indes orientales pour teindre le coton; en Islande, en Suède et sur les côtes occidentales de France, pour marquer le linge.

« Cette couleur se présente sous forme de liquide jaune verdâtre, contenu dans une vésicule placée derrière la tête de l'animal, au-dessous de la coquille, qui n'est (celle des Indes, du moins) tout entière, guère plus grande qu'un pois. La matière colorable est un fluide épais et si visqueux, qu'il ressemble à une gelée, qu'on peut enlever avec un pinceau à poils un peu roides.

« Que peut-être ce liquide, renfermé dans une poche ou-

(1) *Bulletins de la société industrielle de Mulhouse*, t. XXVI, p. 305.

verte à l'extérieur, sinon l'urine du mollusque, urine toujours chargée, chez ces animaux, d'acide urique, ou de quelqu'un de ses dérivés oxydés ?

« La couleur pourpre ne se fixe sur les tissus qu'autant qu'elle a pris naissance à leur surface; les excréments des baleines, l'urine d'un murex, qu'on trouve dans les grands lacs de l'Amérique du Nord, teignent le linge en superbe pourpre, qui s'en va au lavage, ce qui n'arrive jamais quand cette couleur, aussi belle que solide, s'est lentement formée sur les tissus par le passage, sous l'influence de la lumière solaire, du liquide incolore des coquillages, à l'état de matière colorante rouge violacé.

« C'est à Tyr qu'on fabriquait la plus belle pourpre dont on faisait trois qualités différentes, suivant qu'on appliquait le suc des coquillages, une, deux ou trois fois de suite sur les étoffes. La pourpre de Tyr avait la teinte rouge du sang coagulé; celle de Constantinople était plus violacée.

« A Tyr, on préparait la laine en l'imprégnant, d'abord, du suc verdâtre d'un coquillage, et qui semble en avoir été la bile; puis on la teignait dans la liqueur colorante des buccins, abandonnée pendant trois jours à elle-même après qu'elle avait été étendue d'eau de mer, avec laquelle on la faisait bouillir ensuite jusqu'à ce qu'elle fût assez concentrée pour donner à la laine la teinte voulue, teinte qui, d'ailleurs, n'acquérait toute sa beauté que sous l'influence des rayons directs du soleil.

« En 1663, William Cole, de Bristol, se fit une immense réputation, parce qu'il découvrit le coquillage avec lequel un teinturier du voisinage avait fait fortune, en communiquant à toutes les étoffes une couleur pourpre aussi brillante que solide.

« Cole enlevait le liquide colorable et l'appliquait avec un pinceau. A la lumière diffuse, le fluide, jaunâtre d'abord, verdissait, et rougissait ensuite, tandis que, sous l'influence

des rayons solaires, la couleur pourpre se développait à l'instant même.

« En 1709, Bernard de Jussieu répéta les expériences de Cole avec un murex de la Méditerranée ; en 1710, Réaumur réussit avec un buccin qui se trouve en masses prodigieuses sur les côtes de Poitou ; tous les deux obtinrent de la pourpre, après avoir exposé au soleil le suc incolore de la vessie de ces mollusques. En 1736, Duhamel prépara la pourpre avec la coquille de ce nom, qu'on trouve sur les côtes de la Provence, et il vit que la couleur n'en passait au pourpre que sous l'influence des rayons solaires, et non pas sous celle d'une chaleur artificielle. En 1803, enfin, Bancroft répéta et vérifia toutes les données précédentes, avec le Buccinum lapillus, dont chaque animal, gros comme le limaçon des jardins, donne deux gouttes de fluide colorable ; il vit que la couleur obtenue résistait bien aux corps oxydants, même au chlore ; que le chlorure muriatique la virait au bleu, et qu'elle se développait même dans le vide.

« Gonfreville nous apprend qu'aux Indes orientales on fait provision de murex ; on les conserve longtemps dans de l'eau de mer, et on ne teint que lorsqu'on en a assez.

« On emploie 4 ou 5,000 de ces coquilles, pour teindre 1 kilogramme de laine, ce qui revient à 50 ou 60 francs. Pour teindre, on broie les coquillages tout entiers dans l'eau de mer, avec laquelle on les laisse macérer pendant plusieurs jours dans des vases de plomb : puis on l'applique sur les tissus, ou bien on y plonge la laine en toison.

« Étant à la Martinique en 1836, en rade de Saint-Pierre, M. de Saulcy prit, sur les roches couvertes par la lame, la pourpre bicostale. Dès que ces mollusques étaient dans sa main, ils suintaient un liquide épais, onctueux et opalin, ce qui les lui fit mettre dans les poches de son caleçon de bain, qui peu à peu se colora en pourpre magnifique, identique avec celle de la murexide.

« Cette belle couleur s'effaça bientôt sous l'influence simultanée de l'eau salée et d'une température élevée, en passant au brun que rien ne put enlever.

« D'après M. de Saulcy, les anciens tiraient la pourpre de la Purpura hemastoma, que Pline appelle Buccinum, et surtout du Murex brandaris, que Pline nomme Purpura, et dont on a retrouvé de grands amas de coquilles près des maisons des teinturiers qu'on a découvertes tant à Athènes qu'à Pompéi. »

CHAPITRE II

COULEURS DÉRIVÉES DE L'ANILINE ET DE SES ANALOGUES.

Avant d'aborder ce chapitre, un des plus importants que nous ayons à traiter, nous devons dire que notre tâche a été facilitée par les nombreuses publications de M. E. Kopp. Ce chimiste a en effet suivi pas à pas et retracé, dans de remarquables articles insérés dans le *Moniteur scientifique* du Dr Quesneville et dans le *Répertoire de chimie appliquée*, la marche des découvertes importantes qui se sont succédé depuis 1856.

Nous ne pouvons donc éviter de lui faire de fréquents emprunts, tout en coordonnant dans un ordre logique les faits qu'il a dû présenter au fur et à mesure de leur apparition.

L'aniline, découverte par Unverdorben, en 1826 (1), parmi les produits de distillation sèche de l'indigo; extraite par Runge du goudron de houille et nommée par lui kyanol (2), était restée jusqu'en 1856 un produit de labo-

(1) Unverdorben, *Annales de Poggendorff*, t. VIII, p. 397.
(2) Runge, *Idem*, t. XXXI, p. 65 et 513, t. XXXII, p. 331.

ratoire et n'avait nullement, avant cette époque, fixé l'attention du public industriel.

Cependant, Runge avait fait connaître dans ses mémoires la remarquable propriété de ce corps d'engendrer des couleurs. Il avait annoncé que le chlorure de chaux donne avec le kyanol un violet bleuté magnifique, qui passe au rouge sous l'influence des acides.

Appréciant même, jusqu'à un certain point, l'importance pratique que pouvait avoir sa découverte, il proposa à la Chambre de commerce maritime de Prusse de traiter industriellement le goudron de houille en vue d'obtenir en grand les matières qu'il spécifiait(1).

D'après Fritzsche, une solution aqueuse acide chromique produisait avec l'aniline un précipité bleu noirâtre.

En 1853, M. Beissenhirtz (2) décrivit la couleur bleue résultant du mélange de l'aniline avec du bichromate de potasse additionné d'acide sulfurique.

On savait, grâce aux recherches de Stenhouse sur le furfurol, que l'aniline ou l'acétate d'aniline donne immédiatement avec ce corps une magnifique couleur rouge-cramoisi.

Différents observateurs avaient également signalé des réactions colorées; ainsi :

En 1856, M. Natanson annonçait qu'en chauffant à 200°, dans des tubes fermés, l'aniline et le chlorure d'éthylène (liqueur des Hollandais), le mélange d'abord incolore prend une riche couleur rouge de sang.

M. A. W. Hofmann obtenait de son côté, alors que l'industrie possédait déjà le violet d'aniline, un produit soluble dans l'alcool en cramoisi magnifique, par l'action du tétrachlorure de carbone sur l'aniline.

Sans rien ôter au mérite des remarquables découvertes de Perkin, de Verguin et de leurs continuateurs, on peut dire

(1) *Moniteur scientifique*, 15 juillet 1863 et 15 janvier 1865.
(2) *Annalen der Chemie und Pharm.*, LXXXVII, p. 376.

que le terrain était préparé pour les résultats à venir ; d'autant plus qu'en faisant connaître des procédés pour obtenir la benzine et la nitrobenzine, pour transformer la nitrobenzine en aniline, MM. Mansfield, Collas, Zinin et Béchamp avaient doté la pratique d'une source d'aniline bien plus riche que celles dont on disposait avant eux.

Les couleurs d'aniline ont suivi ainsi la marche ordinaire des grands progrès de l'humanité. Une invention réellement utile ne se fait jamais en une fois, elle veut être élaborée et mûrie longtemps d'avance.

Lorsque Perkin montra son violet préparé sur une grande échelle (1857), le succès fut immense et dès son apparition ce produit fut adopté pour la coloration des fibres. Ce fut comme le signal de toute une série de découvertes brillantes qui dotèrent l'industrie d'une riche palette de matières colorantes nouvelles.

Par leur richesse et leur beauté, elles laissaient bien loin derrière elles tout ce qu'on avait vu jusqu'alors.

En septembre 1858 M. Hofmann préludait à la découverte du rouge ; bientôt après, Verguin l'obtenait par un procédé industriel presque immédiatement modifié et perfectionné entre les mains de MM. Gerber Keller, Hillmann, Medlock, Nicholson, Girard et de Laire, etc.

Le rouge ne tarda pas à se transformer en violet, en bleu, en vert, en jaune, par une série de réactions très-nettes dont M. Hofmann expliqua les rouages ; enfin le noir d'aniline, dont la découverte est due à Lighfoot, vint compléter cette liste remarquable de substances applicables à l'industrie.

Après ce rapide aperçu historique, nous allons étudier successivement et avec détails :

1° La matière première, l'aniline et les corps qui la fournissent ;

2° Les dérivés colorés qu'elle est susceptible de donner.

Aniline ou kyanol (Runge), cristalline (Unverdorben) azoture de phényle et d'hydrogène, phénylamine, benzidam.

$$C^6H^7Az = \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H^2 \end{matrix}\right\} AzC^6H^5 = 1 \text{ atome de phényle.}$$

C^6.....	72	77,41
H^7.....	7	7,54
Az.....	14	15,05
	93	100,00

Liquide incolore, réfringent; densité = 1,028; odeur spéciale, aromatique et forte; saveur âcre et brûlante; ne se solidifie pas à — 20°; bout à 182°; peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther en toutes proportions.

Propriétés chimiques. — La constitution chimique de l'aniline la range à côté de l'ammoniaque, dont elle dérive par la substitution d'un atome de phényle à un atome d'hydrogène; il n'est donc pas étonnant de lui retrouver les caractères généraux les plus marqués de cet alcali. Ainsi l'aniline se combine, directement et à froid, avec les hydracides et les oxacides hydratés, sans élimination d'aucun produit, pour former des sels comparables aux sels ammoniacaux. Ils sont presque tous solubles et cristallisables dans l'eau et l'alcool. Les alcalis caustiques et les terres alcalines déplacent l'aniline de ses sels. Par contre, l'aniline décompose les sels de fer, de zinc, d'aluminium et en précipite les oxydes hydratés. Elle précipite les solutions de chlorures de mercure, d'or ou de platine.

On a réalisé avec l'aniline un grand nombre de substitutions diverses en remplaçant l'hydrogène disponible du type ammoniaque par des radicaux d'alcools ou d'acides. Dans ces phénomènes la molécule d'aniline reste tantôt simple, tantôt deux, trois ou plus de molécules se condensent pour n'en former qu'une seule.

L'aniline s'altère rapidement au contact de l'air en prenant une coloration jaune qui passe bientôt au brun et elle finit par se résinifier.

Ses sels, d'abord incolores, prennent au contact de l'oxy-

gène une teinte rouge et colorent en jaune foncé le bois de pin et la moelle de sureau.

Un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique, transforme finalement l'aniline en chloranile ($C^6 Cl^4 O^2$), mais il se produit des corps intermédiaires colorés.

Les circonstances dans lesquelles l'aniline pure ou impure du commerce (mélange d'aniline et de toluidine), se change en matière colorante, et qui constituent une des parties les plus intéressantes de son histoire, seront étudiées en détail dans les paragraphes suivants. Nous indiquerons seulement en passant quelques réactions utilisées par les chimistes pour reconnaître l'aniline et ses sels.

1° Lorsqu'on mélange une petite quantité d'un sel d'aniline sur de la porcelaine avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, puis avec une goutte d'une solution de chromate de potasse, on voit se former, au bout de quelques minutes, une belle couleur bleue qui disparaît bientôt après.

2° Une solution d'hypochlorite alcalin colore l'aniline et ses sels en bleu violacé ; cette couleur est fugace.

3° Une seule goutte de solution de 1 partie d'aniline dans 1,000 parties d'acide sulfurique étendu (1 partie acide sulfurique, 7 parties eau) placée sur une lame de platine mise en contact avec le pôle positif d'un seul élément de Bunsen, acquiert immédiatement une coloration bleue intense qui passe successivement au violet, puis au rose, lorsqu'on touche la goutte avec l'extrémité de l'électrode positive (1).

CIRCONSTANCES DE PRODUCTION DE L'ANILINE ET PRÉPARATION INDUSTRIELLE DE CE CORPS.

On obtient l'aniline pure et exempte de ses homologues par la distillation sèche de l'indigo (Unverdorben) (2), ou

(1) Letheby, *Chemical News*, février 1862, p. 71.
(2) *Annales de Poggendorff's*, t. VIII, p. 397.

mieux par la distillation de l'indigo et de l'isatine avec l'hydrate de potasse ou de soude (Hofmann) (1).

L'acide anthranilique ($C^7 H^7 Az O^2$), produit par l'action d'une solution chaude et concentrée de potasse sur l'indigo, se dédouble, lorsqu'on le distille avec de la chaux vive, en aniline et acide carbonique :

$$C^7H^7AzO^2 = CO^2 + C^6H^7Az \text{ (Fritzsche) (2).}$$

Ces résultats, on le comprend facilement, ne sont pas de nature à être utilisés dans la grande pratique.

Le goudron de houille est actuellement la seule source industrielle de l'aniline et de ses congénères. C'est la partie liquide, insoluble dans l'eau, formée par la distillation sèche, en vase clos, de la houille. Le goudron ou coaltar, longtemps rejeté comme un produit secondaire et gênant de la fabrication du gaz de l'éclairage, tout au plus employé comme combustible pour alimenter les foyers des usines à gaz, renferme un nombre considérable de produits divers qui, tous, ne sont même pas déterminés avec certitude, malgré les importants travaux dirigés dans ce sens.

Voici, d'après M. Hofmann (3), la liste des corps qui prennent naissance pendant la décomposition sèche de la houille. Les gaz, l'eau et l'ammoniaque carbonatée exceptés, ils font tous partie constitutive du goudron. On peut les diviser en :

1° HYDROCARBURES GAZEUX, LIQUIDES OU SOLIDES A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE.

Noms.	Formules.	Point d'ébullition.
* Hydrogène.....	HH.	
* Gaz des marais ou hydrure de méthyle.....	CH^3,H.	

(1) *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. LIII, p. 9.

(2) *Journal für pracktische Chemie*, t. XX, p. 453.

(3) Les corps les plus importants et qui ont reçu quelque application sont marqués d'un astérisque.

Noms.	Formules.	Point d'ébullition.
Hydrure d'hexyle	C^6H^{13},H.	
Hydrure d'octyle	C^8H^{17},H.	
Hydrure de décyle	$C^{10}H^{21},H$.	
* Gaz oléfiant ou éthylène	C^2H^4.	
* Propylène ou tétrylène	C^3H^6.	
Caproylène ou hexylène	C^6H^{12}.	55°
Œnanthylène ou heptilène	C^7H^{14}.	
* Paraffine	CnH^2n (?).	
Acétylène	C^2H^2.	
* Benzine ou benzol	C^6H^6.	80°
* Parabenzine ou parabenzol	C^6H^6.	97°,5
* Toluène ou toluol	C^7H^8.	114°
* Xylène	C^8H^{10}.	126°
* Cumène	C^9H^{12}.	150°
* Cymène	$C^{10}H^{14}$.	175°
* Naphtaline	$C^{10}H^8$.	212°
* Paranaphtaline ou anthracène	$C^{14}H^{10}$.	
* Chrysène	C^6H^4 (?).	
* Pyrène	$C^{16}H^4$.	
Eupion	(?).	

2° EN COMPOSÉS OXYGÉNÉS NON AZOTÉS, OU SULFURÉS.

* Eau	H^2O.	100°
* Acide sulfhydrique	H^2S.	
* Acide sulfocyanhydrique	$\left.\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right\}S$.	
* Acide carbonique	CO^2.	
* Oxyde de carbone	CO.	
* Sulfure de carbone	CS^2.	47°
* Acide sulfureux	SO^2.	
Acide acétique	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$.	120°
* Acide ou alcool phénique. Phénol	$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}O$.	188°
* Acide ou alcool crésylique. Crésol	$\left.\begin{matrix}C^7H^7\\H\end{matrix}\right\}O$.	203°
Acide ou alcool phlorylique. Phlorol.	$\left.\begin{matrix}C^8H^9\\H\end{matrix}\right\}O$.	
* Acide rosolique	$C^{12}H^{12}O^3$ (?).	
Acide brunolique	(?).	

3° EN COMPOSÉS AZOTÉS ANALOGUES DE L'AMMONIAQUE (AMMONIAQUES COMPOSÉES).

Noms.	Formules.	Point d'ébullition.
* Ammoniaque	AzH^3.	— 33°
* Aniline	$Az(C^6H^5)H^2$.	182°
Cespitine	$Az(C^5H^{13})_{'''}$.	96°
Pyridine	$Az(C^5H^5)_{'''}$.	115°
Picoline	$Az(C^6H^7)_{'''}$.	134°
Lutidine	$Az(C^7H^9)_{'''}$.	154°
Collidine	$Az(C^8H^{11})_{'''}$.	170°
Parvoline	$Az(C^9H^{13})_{'''}$.	188°
Coridine	$Az(C^{10}H^{15})_{'''}$.	211°
Rubidine	$Az(C^{11}H^{17})_{'''}$.	230°
Viridine	$Az(C^{12}H^{19})_{'''}$.	251°
Leucoline	$Az(C^9H^7)$.	235°
Lépidine	$Az(C^{10}H^9)$.	260°
Cryptidine	$Az(C^{11}H^{11})$.	
Pyrrol	$Az(C^4H^5)$ (?).	133° (?)
4° Acide cyanhydrique	HCAz	26°,5

Le goudron de houille est à l'heure qu'il est la seule source industrielle d'aniline(1).

La composition quantitative du goudron varie avec la nature du combustible fossile d'une part, et pour une même matière première avec le plus ou moins de rapidité avec laquelle la distillation est menée. Ainsi, les goudrons des houilles de New-Castle et françaises contiennent peu de benzine et beaucoup de naphtaline. Le goudron de Boghead est riche en paraffine.

Généralement une distillation rapide avec forte élévation de température produit plus de gaz et moins de goudron, et celui-ci est pauvre en essence et riche en naphtaline; tandis qu'une distillation lente et à basse température donne un goudron abondant et huileux.

(1) Voir pour plus de détails le *Moniteur scientifique* ou l'*Examen des matières colorantes dérivées du goudron*, par M. E. Kopp, p. 2, 1re part. *Moniteur des sciences médicales*, t. II, p. 153, 1860.

Voici, d'après M. Crace Calvert, la dose des composés les plus utiles que renferment les divers goudrons anglais (1).

	Essences volatiles dites benzines.	Acide phénique.	Hydrocarb. neutres.	Paraffine.	Naphtaline.	Brai sec.
Boghead.....	12	3	30	41	0	14
Cannel coal...	9	14	40	0	15	22
Newcastle. ...	2	5	12	0	58	23
Stasffordshire.	5	9	35	0	22	29

L'aniline, on le voit, se trouve toute formée dans le goudron ; elle y est accompagnée d'autres alcalis organiques volatils dont le plus important est la quinoléine.

L'extraction de l'aniline se fait facilement en opérant, non sur le goudron brut, mais sur les produits déjà fractionnés par une nouvelle distillation.

On emploie, à cet effet, les portions qui passent entre 150 et 230°. Elles contiennent environ 1 p. 100 d'alcalis huileux. M. Hofmann (2) procède de la manière suivante : L'huile est agitée dans des bonbonnes, des tonneaux ou des cuves avec de l'acide chlorhydrique du commerce.

Après vingt-quatre heures de repos, le liquide aqueux est soutiré et agité avec de nouvelles quantités d'huile, jusqu'à ce que la majeure partie de l'acide soit saturée. On passe sur un filtre mouillé destiné à retenir les parties goudronneuses. La solution claire introduite dans un alambic en cuivre est sursaturée avec de la chaux. On adapte immédiatement le chapiteau et on distille tant que le liquide possède l'odeur désagréable qui se développe dès le début.

Le liquide distillé est saturé par l'acide chlorhydrique, évaporé au bain-marie et traité par la soude caustique, dans un vase étroit et profond. Les alcalis, très-peu solubles, dans une eau saturée de sel marin, se réunissent sous forme d'une

(1) *Comptes rendus de l'Académie*, 16 août 1859, p. 263.
(2) *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. XLVII, p. 30.

couche huileuse qu'on rectifie en ne recueillant que les parties qui passent au-dessous de 200° et qui sont principalement formées d'aniline. On peut aussi séparer l'aniline contenue dans les huiles légères par un battage rapide avec 1 à 2 p. 100 d'acide sulfurique. En ajoutant à l'aniline obtenue ainsi impure, mais propre aux usages industriels, une solution alcoolique d'acide oxalique, il se précipite de l'oxalate d'aniline, sous forme d'un magma de cristaux blancs qui, lavés à l'alcool, exprimés et purifiés par une nouvelle cristallisation, donnent de l'oxalate d'aniline pur ; il ne reste plus qu'à le décomposer par la chaux et à distiller.

L'aniline que peut ainsi fournir le goudron n'est pas assez abondante pour suffire aux besoins de l'industrie ; mais ce même goudron renferme des hydrocarbures liquides, benzine, toluène, etc., qui, par des réactions nettes et régulières, se transforment en alcaloïdes. La benzine donne l'aniline, le toluène la toluidine, le xylène la xylidine, etc.

Il suffit pour cela de les changer en composés nitrés par l'action de l'acide nitrique fumant, et de réduire par un agent convenable, susceptible de fournir de l'hydrogène naissant, le produit nitré résultant.

Si nous représentons par C^nH^{2n-7} ($n = 6.\ 7.\ 8.$), les radicaux de ces hydrogènes carbonés qui eux-mêmes sont des hydrures, les réactions précédentes peuvent être exprimées d'une manière générale par les équations :

$$C^nH^{2n-7}H + \left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O = C^nH^{2n-7}(AzO^2) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

$$C^nH^{2n-7}(AzO^2) + H^6 = (C^nH^{2n-7})H^2Az + 2H^2O$$

Ainsi la benzine C^6H^5H (n=6) donne :

$$C^6H^5.H + \left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O = \underbrace{C^6H^5(AzO^2)}_{\text{Nitro benzine.}} + H^2O$$

$$C^6H^5(AzO^2) + H^6 = \underbrace{(C^6H^5)H^2Az}_{\text{Aniline.}} + 2H^2O$$

On doit à M. Zinin, de Saint-Pétersbourg (1), la découverte importante de l'action qu'exercent les corps réducteurs sur les dérivés nitrés de certains hydrogènes carbonés. Ce chimiste se servait du sulfhydrate d'ammonium, en solution alcoolique. Il se sépare du soufre, de l'ammoniaque, devient libre, tandis que l'hydrogène porte son action sur la nitro benzine.

MM. Hofmann et Genther (2) arrivent au même résultat en faisant réagir sur la nitrobenzine dissoute ou non dans l'alcool un mélange de zinc et d'acides chlorydrique ou sulfurique.

M. Béchamp (3) a publié le procédé de réduction de la nitrobenzine qui donne en pratique les meilleurs résultats, et qui sert, exclusivement aujourd'hui, à préparer les masses considérables d'aniline employées à la fabrication des couleurs. Il est fondé sur l'emploi de l'acide acétique et du fer ou de la fonte en limaille.

Un mélange en proportions convenables de fer, d'acide acétique et de nitrobenzine s'échauffe graduellement et donne lieu à une réaction assez vive, accompagnée d'une ébullition pendant laquelle la nitrobenzine disparaît et se change en aniline.

Voici comment on procède en grand pour l'obtention de l'aniline (4).

Primitivement, on mélangeait l'acide acétique et la nitrobenzine dans un vase en fonte, puis on ajoutait peu à peu de la limaille de fonte en évitant une trop forte élévation de température. Les meilleures proportions sont parties égales des trois substances. Le mélange après reaction se prend en

(1) *Bulletin scientifique de Saint-Pétersbourg*, X, n° 18 et Erdmann, *Journal für pracktische Chemie*, XXVII, p. 141.

(2) *Annalen der Chemie und Pharm.*, CVII, p. 217.

(3) *Annales de chimie et de physique* [3], t. XLII, p. 186.

(4) Hofmann, *Rapport du jury de l'exposition de Londres*, 1862, p. 123. *Répertoire de chimie appliquée*, août 1864, p. 151.

masse pâteuse ou solide, formée d'acétate d'aniline et de fer. Il est distillé seul ou après addition de chaux dans des cylindres en fonte semblables à ceux qui servent à la préparation du gaz de l'éclairage, seulement ils sont de moitié moins grands. On porte peu à peu la température au rouge. Le liquide distillé varie dans sa composition; généralement il est formé d'acétone, d'aniline, de toluidine et d'autres alcalis à points d'ébullition plus élevés, ainsi que de nitrobenzine non altérée. Si le fer et l'acide nitrique sont employés en excès, la réaction va trop loin, comme l'a observé M. Scheurer Kestner (2), il se reforme de la benzine avec élimination d'ammoniaque, et l'on obtient de plus une notable proporation d'azobenzide (Noble et Hofmann).

Le produit brut est rectifié, l'acétone passe en premier et l'on recueille comme aniline le liquide qui distille entre 175, 200 et 230°. C'est un liquide brun un peu plus lourd que l'eau. Il renferme toujours de notables proportions de toluidine dérivée du toluène contenu dans la benzine employée. Cet alcali a un point d'ébullition très-voisin de celui de l'aniline (198°). Nous verrons, du reste, que sa présence, loin d'être désavantageuse à la production des couleurs, est, au contraire, indispensable.

Les résidus qui passent au-dessus de 200°, et que l'on nomme queues d'aniline, ont été examinés avec soin par M. Hofmann. Il y a découvert de nouveaux alcalis (1). Lorsqu'on distille les queues d'aniline, la température s'élève progressivement depuis 182° jusqu'au rouge. Les premiers produits contiennent encore beaucoup d'aniline et de toluidine; on y trouve aussi probablement :

L'azobenzide $C^{12}H^{10}Az^2$.
La diphénine $C^6H^6Az^2$.

La phénylène diamine... $\left.\begin{matrix}(C^7H^6)_n \\ H^2 \\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2$

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LV, p. 781 et 901.

La toluylène diamine... $\left.\begin{matrix} C^8H^4)_{\prime\prime} \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2$

La cumylène diamine... $\left.\begin{matrix} C^9H^{10} \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2$

La xylidine.
La cumidine.

Enfin, dans les dernières parties, la paraniline $C^{12}H^{14}Az^2$ polymère de l'aniline et la xénylamine $C^{12}H^{11}Az$ dont l'origine est inconnue.

Pour mieux pouvoir régulariser la réduction de la nitrobenzine, un certain nombre de fabricants préfèrent n'opérer à la fois que sur des quantités assez restreintes de nitrobenzine et de multiplier le nombre des vases qui, dans ce cas, sont en terre.

On a encore proposé, pour transformer la nitrobenzine en aniline, l'action d'une solution aqueuse d'acétate ferreux (Béchamp) (1), d'une solution d'arsénite de soude (Wœhler) (2), d'un mélange de glucose et de soude (Volh) (3). Par l'ébullition d'un mélange de nitrobenzine, d'eau et du zinc très-divisé (poussière de zinc) qui se recueille dans les usines métallurgiques du zinc (Kremer) (4), on obtient aussi de l'aniline.

M. Roussin se sert de l'action réductrice de l'étain et de l'acide chlorhydrique, mais cette méthode, très-convenable pour la préparation de la naphtylamine, donne lieu à une réaction trop énergique avec la nitrobenzine.

Actuellement, la préparation de l'aniline au moyen de la nitrobenzine se fait d'une manière beaucoup plus pratique, avec un meilleur rendement et un produit plus convenable pour la fabrication des couleurs (5).

(1) Béchamp, *Annales de chimie et de physique* [3], t. XLII, p. 186.
(2) *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. CII, p. 127.
(3) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXVII, p. 437.
(4) *Idem*, t. CLXIX, p. 377.
(5) Communication verbale de MM. Depoully, frères.

L'opération a lieu dans un cylindre vertical en fonte, muni à la partie supérieure d'un orifice pour l'introduction des matières solides et d'un tuyau latéral pour la distillation des produits volatils. Suivant l'axe de ce cylindre, passe un arbre creux descendant presque jusqu'au fond ; il est percé de trous vers la partie inférieure et porte des bras ; la partie saillante en dehors de cet arbre est munie d'un engrenage; de sorte qu'il sert à la fois de tube d'introduction pour la nitrobenzine et la vapeur d'eau et d'agitateur.

On emploie :

Nitrobenzine.....	100 parties.
Fer en limaille ou en copeaux.....	150 à 200 parties.
Acide acétique.....	5 à 10 parties.

Au début, on met dans le vase à réaction tout le fer et l'acide acétique et un poids de nitrobenzine égal à deux fois celui de l'acide acétique. Une réaction assez violente se produit sans qu'on soit obligé de chauffer. Lorsqu'elle est calmée, on fait couler, d'une manière continue, de la nitrobenzine sous forme d'un mince filet et on chauffe à la vapeur en agitant.

La vapeur amène l'eau et la chaleur nécessaire à la réaction. Après qu'on a ajouté les 100 parties de nitrobenzine, on peut continuer de deux manières.

Dans la méthode anglaise pure, on continue à chauffer à la vapeur pour distiller l'aniline, mais la séparation n'est pas assez complète. Il vaut mieux vider le contenu des cylindres, le mettre dans des cornues de fonte et achever l'opération comme il a été dit plus haut.

Ce procédé diffère essentiellement de l'ancien par la petite quantité d'acide acétique qu'il emploie. On peut admettre que, dans ces conditions, l'acide acétique fonctionne d'une manière continue, comme l'acide azotique dans la fabrication industrielle de l'acide sulfurique des chambres de plomb ; et

théoriquement, avec la même quantité d'acide acétique, on peut obtenir indéfiniment de l'aniline. En effet :

L'acide acétique et le fer donnent de l'hydrogène naissant, qui réduit la nitrobenzine. L'acétate ferreux réagit à son tour en fournissant de l'hydrogène (aux dépens de l'eau) et se convertit en acétate ferrique. L'aniline formée précipite le peroxyde de fer, et l'acide acétique, redevenu libre ou même combiné à l'aniline, recommence son action. Ainsi, le fer se peroxyde aux dépens de la molécule hypoazotique et de l'eau, celle-ci fournit l'hydrogène. D'après MM. Dépoully frères (1), la pratique indique comme fournissant les meilleurs résultats, et comme beauté et comme quantité, tant pour le violet que pour le rouge, un mélange de 70 p. 100 de toluidine et de 30 p. 100 d'aniline ; c'est-à-dire deux équivalents de l'une et un équivalent de l'autre.

Ces proportions sont parfaitement d'accord avec la formule donnée par M. Hofmann à la rosaniline.

Le but qu'on doit se proposer est donc d'arriver à une aniline industrielle ainsi composée.

La distillation fractionnée de l'aniline commerciale pour arriver à ce résultat est une opération difficile. La distillation des nitrobenzines est non-seulement dangereuse, mais ruineuse.

Il vaut mieux chercher à séparer les hydrocarbures qui servent à la fabrication de l'aniline. (Voir plus loin.) Cette analyse une fois effectuée, on préparera séparément l'aniline pure et la toluidine pure, et chaque fabricant sera maître de mélanger ces deux produits générateurs des couleurs (lorsqu'ils sont en présence l'un de l'autre, non isolément) dans les proportions les plus convenables pour le but qu'il veut atteindre.

M. Coupier a réalisé cette idée dans son usine de Poissy.

(1) Depoully, *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XXXV, p. 217.

L'expérience montrera bientôt s'il a ou non marché dans la bonne voie.

ESSAIS DES ANILINES DU COMMERCE.

On peut dire qu'il y a dans le commerce presque autant d'anilines que de fabricants de ce produit. Elles varient par leurs points d'ébullition (182° à 195°, ou 180° à 195°, ou 200 à 210°) et leurs caractères chimiques, suivant qu'elles ont été préparées avec telle ou telle benzine, avec telle ou telle nitrobenzine (1).

Parmi les nombreuses variétés d'aniline commerciale, le fabricant de couleurs choisira évidemment celles qui lui fournissent les meilleurs résultats, tant pour le rendement que pour la beauté des nuances, et ce choix dépendra de la nature de la couleur qu'il veut former. Il pourra alors déterminer les caractères physiques (densité et point d'ébullition) du produit convenable et l'essai d'une aniline se réduirait à constater ces caractères; reste à savoir s'ils sont toujours en rapport avec la composition chimique et le rendement en matières colorantes, c'est ce que doit décider l'expérience particulière de chaque fabricant et ce qui semble découler d'un travail publié par M. Château. Dans tous les cas, il doit être possible par des essais faits sur une petite échelle et dans des conditions constantes de temps, de température et de proportions, de comparer le rendement en couleurs de diverses anilines.

Ainsi, M. Luxer avait proposé de déterminer la richesse colorante comparative des anilines pour rouge, en chauffant pendant plusieurs heures au bain d'huile à 150° un mélange de 5 grammes d'aniline et de 5 grammes d'acide arsénique sirupeux à 75° Baumé.

Lorsque la masse a pris une couleur rouge brun avec reflets verts, et se solidifie par le refroidissement en devenant

(1) T. Château, *Bulletins de la Société industrielle*, t. XXXIII, p. 76.

dure et cassante, on l'épuise par l'eau bouillante et on étend à un litre.

En prélevant sur chaque solution 50 centim. cubes, étendant de manière à former un quart de litre et en teignant, jusqu'à décoloration du bain, 5 grammes de laine filée, on pourra juger de la richesse en couleur par la teinte prise par la fibre textile.

Ce mode d'essai pourrait s'appliquer à l'aniline pour violet; il suffirait de se mettre dans les conditions de génération de cette couleur.

Mais l'expérience a démontré que des essais ainsi faits sur quelques grammes ne donnent pas des résultats concordants avec ceux de la pratique industrielle.

Peut-être arriverait-on à plus d'exactitude en agissant sur un à deux kilogrammes d'aniline. Il ne serait pas nécessaire, une fois le rouge ou le violet bruts formés, d'épuiser la masse totale, mais seulement une fraction connue.

Quoi qu'il en soit, cette question réclame encore de nouvelles recherches, et une méthode rapide, sûre et pratique de dosage des anilines commerciales rendrait de grands services à l'industrie.

BENZINE ET NITROBENZINE.

Benzine. — La benzine pure est un hydrogène carboné de formule $C^6H^6 = C^6H^5H$ (hydrure de phényle).

Elle est liquide à la température ordinaire et se solidifie par le froid en lames cristallines qui fondent à 5°,5.

Densité à 15°,5 = 0,85 ; odeur agréable, nullement comparable à celle de la benzine brute du commerce qui renferme une forte proportion d'autres hydrocarbures homologues, à points d'ébullition plus élevés. Elle est très-peu soluble dans l'eau qu'elle surnage sous forme d'une couche huileuse limpide, soluble dans l'esprit de bois, l'alcool, l'éther; elle bout à 80° centigrades, dissout le soufre, le

phosphore, l'iode, les graisses, et en général les composés organiques riches en carbone.

La benzine fut découverte en 1825 par Michael Faraday, parmi les produits huileux déposés dans les réservoirs du gaz comprimé (1).

En 1845, M. A. W. Hofmann (2) en démontra l'existence dans le goudron de houille ; mais ce n'est qu'en 1847 que Mansfield prouva toute l'importance de cette matière première comme source de benzine (3).

La préparation de la benzine en grand s'effectue de la manière suivante. Le goudron doit être partagé par distillation en huiles légères, huiles lourdes et brai sec ; mais il convient d'en séparer d'abord l'eau ammoniacale, qui s'y trouve pour ainsi dire émulsionnée, et qui donnerait des boursouflements gênants. On le maintient à cet effet quelques heures à 80 ou 1000, pour favoriser la superposition des couches.

Lorsque le goudron est convenablement déshydraté, la distillation se fait régulièrement, et il est possible de remplir les appareils jusqu'aux 4/5 de leur hauteur.

L'expérience a démontré que la distillation à feu nu, à la pression ordinaire et sans courant de vapeur, constitue le mode d'opérer le plus pratique et le plus avantageux.

Les premières parties, celles qui sont plus légères que l'eau et qu'on nomme, à cet effet, huiles légères, contiennent :

1° Des hydrocarbures neutres liquides, benzine, toluène, cumène, et un peu de naphtaline.

Dans cette série d'hydrocarbures homologues, les densités diminuent à mesure que l'équivalent et le point d'ébullition

(1) *Philosophical Transactions*, 1825, p. 440.
(2) *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. IV, p. 200.
(3) *Patente anglaise*, n° 11968, 11 novembre 1847.

augmentent. Cette loi s'applique aussi aux dérivés nitrés, aux alcaloïdes et aux phénols correspondants.

	Densité.	Point d'ébullit.
Benzine	0,885	80°
Toluène	0,870	114°
Nitrobenzine	1,2	213°
Nitro-toluène	1,18	220°
Aniline	1,028	132°
Toluidine	1,101	198°

2° Des phénols ou acides phénique, crésylique.

3° De très-petites quantités d'alcaloïdes, aniline, picoline, quinoléine.

Pour extraire de ces huiles les principes utiles à la fabrication des couleurs d'aniline, il faut d'abord en séparer les phénols; on arrive à ce résultat en battant les huiles avec une petite quantité de soude caustique à 40° Baumé ou même plus concentrée. On sépare la couche aqueuse qui contient les phénols combinés avec la soude; cette opération répétée deux fois enlève complétement ces produits étrangers.

Quelquefois, avant cette opération, on élimine les alcaloïdes au moyen d'un battage rapide avec une faible proportion d'acide sulfurique.

Ces lavages doivent être terminés avant de faire de nouvelles rectifications, car la naphtaline se sépare beaucoup mieux à une redistillation, quand on opère sur des huiles neutres.

Pour séparer la benzine et le toluène de leurs homologues, les autres hydrocarbures liquides, on se borne généralement à opérer par distillation fractionnée, en recueillant tout ce qui passe entre 80 et 120°; et c'est cette portion qui est livrée au commerce sous le nom de benzol et qui sert à la fabrication de l'aniline (1).

(1) Depoully, *Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XXXV, p. 217.

La rectification se fait quelquefois à l'aide d'un courant de vapeur d'eau qui entraîne les parties les plus volatiles.

Les huiles lourdes peuvent être transformées en gaz de l'éclairage et en huiles légères, avec séparation de carbone, par l'action d'une haute température. On les fait couler à cet effet sous forme de filet sur les parois internes d'un cylindre en fonte chauffé au rouge. On augmente ainsi le rendement du goudron en benzine et on se débarrasse d'une manière utile d'un produit gênant et de peu de valeur (1).

La valeur de la benzine employée comme source d'aniline et de produits colorants, dépend en grande partie de la méthode employée pour la purifier.

Le point d'ébullition de la benzine commerciale varie de 80 à 120°.

M. Château (2) admet trois sortes de benzines dont les points d'ébullition sont distincts.

1°	Une benzine	très-légère	bouillant de..	80 à 100°
2°	—	légère	—	100 à 120°
3°	—	lourde	—	120 à 140°

Elles se composent de parabenzine, de benzine, de toluène, de xylène, de cumène et probablement encore d'autres hydrocarbures.

D'après les renseignements fournis par MM. Depoully, le benzol se vend généralement avec un titre de distillation fixé à l'avance; soit à 90 p. 100, soit à 60 p. 100, c'est-à-dire 90 ou 80 p. 100, distillant au-dessous de 100 degrés.

Pendant ces dernières années, le benzol à 90 p. 100 a été le plus employé; mais depuis quelque temps on a reconnu que l'aniline faite avec le benzol à 60 p. 100 est beaucoup plus avantageuse pour le rendement en matières colorantes.

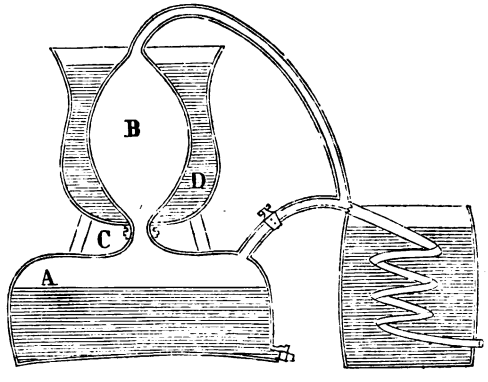
(1) *Bulletin de la Société chimique*, mars 1864, p. 212.
(2) *Bulletin de la Société industrielle*, t. XXXII, p. 92.

Ces derniers benzols se composent presque exclusivement de benzine et de toluène.

Nous avons déjà dit plus haut que, dans l'opinion de beaucoup de chimistes compétents, la séparation préalable des huiles de houille, d'une manière exacte et économique, doit être le but des recherches, et amènera de grands progrès dans la fabrication des couleurs d'aniline.

C'est Mansfield qui le premier chercha à réaliser cette idée (1). Son procédé pour obtenir une benzine sensiblement pure et bouillant à 80 ou 81° est très-simple et rappelle ceux qui sont en usage pour la rectification de l'alcool.

L'appareil se compose d'une chaudière qu'on charge d'huile légère épurée; les vapeurs se rendent par un col ascendant dans un vase en métal de forme ovoïde, et de là



dans un serpentin descendant. Le vase ovoïde ou tête de cornue est entouré d'un vase ouvert rempli d'eau froide qu'on ne renouvelle pas, le serpentin au contraire est constamment refroidi.

Quand l'huile contenue dans la cornue commence à

(1) Conférence faite à l'institution royale par M. Ch. Mansfield. *Moniteur scientifique*, t. VII, p. 440; 1865.

bouillir, la vapeur, rencontrant la surface froide du vase supérieur, se condense. Les gouttes retombent continuellement dans la cornue. Chaque atome de vapeur condensée produit du calorique, de sorte que l'eau du récipient extérieur s'échauffe rapidement et atteint bientôt le point d'ébullition de la benzine. Cette dernière distille alors, tandis que le toluène est encore presque entièrement condensé.

La benzine continue à distiller jusqu'à ce qu'elle soit épuisée et la température du vase réfrigérant monte jusqu'à l'ébullition. A première vue on croirait que l'eau bouillante, échauffant l'appareil, permettrait aux vapeurs de passer; mais au contraire l'ébullition de l'eau refroidit considérablement les vapeurs; et plus l'eau bout, plus elle condense de vapeurs, ou inversement.

A ce moment la distillation doit cesser. Il ne reste dans la cornue aucun liquide qui n'ait un point d'ébullition supérieur à celui de l'eau, et quand les vapeurs arrivent au contact du vase entouré d'eau, elles ne peuvent que continuer à chauffer l'eau, et retombent d'où elles viennent.

En répétant la rectification dans un appareil semblable, mais dont le rectificateur est entouré d'eau à 80° et maintenue à cette température, on isolera de la benzine assez pure.

Enfin, en refroidissant le liquide au-dessous de zéro, on déterminera la solidification de la benzine et l'expression permettra de l'isoler complétement des hydrocarbures liquides qui l'accompagnent.

M. Th. Coupier a réalisé industriellement la séparation de la benzine et du toluène par un appareil ingénieux breveté par lui et fondé sur les principes de ceux qui servent à la rectification de l'alcool.

On a proposé l'emploi de la benzine dans l'éclairage (Mansfield). Seul il brûle en développant beaucoup de suie à cause de sa richesse en carbone; mais mélangé liquide avec l'alcool, ou en vapeur avec des gaz combustibles peu

éclairants, il communique à ces produits un pouvoir lumineux très-intense.

Grâce à ses propriétés dissolvantes, il a reçu des applications pour l'extraction de divers produits organiques (matières colorantes, etc.), pour enlever les taches de graisse sur tissus. Enfin, et c'est là sa principale application, elle sert à la fabrication de la nitrobenzine et de l'aniline.

Nitrobenzine. — La nitrobenzine pure est liquide, jaunâtre, cristallisant à 3°; elle bout à 213°; densité = 1,209; saveur sucrée; odeur d'amandes amères. Cette dernière propriété a permis son emploi dans la parfumerie où elle a été introduite par M. Collas sous le nom d'essence de mirbane. Elle est presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, les essences, l'acide sulfurique et l'acide azotique.

L'acide azotique fumant et chaud la transforme en binitrobenzine.

La préparation en petit de la nitrobenzine n'offre aucune difficulté; il suffit de verser peu à peu la benzine dans l'acide nitrique tant qu'elle se dissout, et en refroidissant, puis d'ajouter de l'eau pour déterminer la séparation et la précipitation de la nitro-benzine, qu'on lave à l'eau pure, puis à l'eau contenant du carbonate de soude. Il n'en est plus de même en grand, à cause des dangers d'inflammation et d'explosion qu'offrent les mélanges faits sur une grande échelle, lorsqu'on n'observe pas les précautions nécessaires.

Parmi les précautions qui écartent toute chance d'accidents, et qui sont nécessaires à une bonne fabrication, il faut placer en première ligne la pureté des benzines, leur lavage parfait et leur distillation fractionnée avec soin.

(1) Les données de cet article sur *la préparation industrielle de la nitrobenzine* sont empruntées: 1° A l'article important de MM. Depoully, *Bulletin de la Société industrielle*, t. XXXV, p. 222; 2° au rapport de M. A. W. Hofmann, *Sur l'exposition, de* 1862, p. 123; 3° aux articles de M. E. Kopp, *Moniteur scientifique*, t. VI, p. 329; 4° au mémoire de M. T. Château, *Bulletin de la Soc. indust.*, t. XXXIII, p. 75 et 100.

Les phénols rendent, en effet, dangereuse, l'attaque par les acides et donnent des produits nitrés nuisibles. La naphtaline fournit des nitronaphtalines qui altèrent la beauté de la nitrobenzine, et, plus tard, lors de la transformation en aniline, produisent des alcaloïdes se résinifiant à l'air.

Les hydrocarbures supérieurs au toluène sont en partie oxydés par des mélanges acides trop forts, et la partie transformée en corps nitrés, donne à la réduction des alcaloïdes distillant au-dessus de 200°, et jusqu'à présent peu utiles à la fabrication des couleurs. Dans la série des hydrocarbures homologues, à mesure que l'équivalent s'élève, l'action de l'acide nitrique est plus violente, surtout plus oxydante, plus destructive, formant plus difficilement des corps nitrés.

La pureté des benzines dispense de distiller les nitrobenzines, opération coûteuse et dangereuse, amenant forcément des pertes de matières. On ne distille plus les nitrobenzines destinées à faire de l'aniline.

Une règle de laquelle il ne faut jamais se départir, c'est de ne pas mettre en présence une grande masse d'acide et d'hydrocarbure non attaqué. Tous les procédés ont donc pour but de ne faire arriver une nouvelle portion de benzine en contact avec l'acide que quand la portion précédente est déjà presque entièrement transformée.

Si l'on verse peu à peu le benzol dans un excès d'acide nitrique refroidi, celui-ci s'étend de plus en plus et finit par ne plus agir.

De plus, il peut se former au début une proportion notable de binitrobenzine solide lorsque les premières parties de benzine rencontrent une forte proportion d'acide.

Mansfield qui le premier prépara la nitrobenzine industriellement, se servait d'un large tube en verre ou en grès, tourné en serpentin et entouré d'eau froide. Ce tube était bifurqué à la partie supérieure, chaque branche portant un entonnoir et un robinet. On fait couler lentement et dans des proportions convenables, dans l'une des branches, l'acide

azotique fumant et dans l'autre le benzol (environ équivalents égaux des deux avec un petit excès d'acide azotique, ou 3 parties d'acide azotique et 2 parties de benzine).

Les deux liquides se mélangent au point de jonction, et la réaction se fait avec dégagement de chaleur; celle-ci est absorbée par l'eau du réfrigérant avant que le produit n'arrive dans le réservoir placé à l'extrémité inférieure du serpentin. Il est important que l'acide et l'hydrocarbure s'absorbent mutuellement dans leur parcours à travers le tube et ne s'accumulent pas en liberté, en grandes masses, qui pourraient entrer en réaction vive et déterminer de violentes explosions. Cet accident est moins à craindre avec l'acide fumant qu'avec l'acide nitrique ordinaire ou les mélanges d'acides nitrique et sulfurique (2 part. AzO^3H pour 1 part. SO^4H^2) qui ne se mêlent pas à la benzine et dont l'action n'est pas immédiate.

Le serpentin de Mansfield est souvent remplacé de nos jours par un simple tube en grès, incliné et placé dans une caisse remplie d'eau froide. Il est muni d'un seul entonnoir à douille recourbée.

Les appareils pour l'acide nitrique fumant sont chers et fragiles et l'acide fumant est dangereux à manier.

Beaucoup de fabricants emploient pour cette raison le mélange d'acide nitrique ordinaire et d'acide sulfurique à 66°. Les proportions du mélange varient suivant la force de l'acide nitrique qu'il faut ramener à l'état monohydraté. Les acides nitriques doivent toujours être à 40° Baumé au moins.

On ajoute le benzol peu à peu, par petites quantités chaque jour, en remuant souvent, car les produits forment deux couches superposées. Une semblable fabrication exige deux à trois semaines pour une complète transformation.

On a depuis modifié ce procédé pour le rendre plus rapide, en opérant dans des appareils fermés, semblables à ceux qui servent à la fabrication de l'aniline.

Le benzol et le mélange acide arrivent en filets par deux écoulements réglés, un agitateur mécanique met sans cesse les matières en contact parfait. On laisse la chaleur de la réaction agir en partie et on emploie des acides nitriques très-concentrés. La réaction se fait très-rapidement et la quantité d'acide nécessaire est pour ainsi dire la théorique. Un serpentin reçoit le benzol qui distille en échappant à la transformation.

Quel que soit le procédé employé, quand la nitrification est complète, ce que l'on reconnaît à la décoloration des produits, on étend d'eau l'acide qui reste, afin de déterminer la séparation complète de la nitrobenzine. Cette addition peut être réglée de manière à conserver à l'acide une force déterminée le rendant encore apte à d'autres usages. Ainsi le liquide acide peut servir dans les chambres de plomb à la fabrication de l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique plus ou moins chargé d'acide nitrique doit être étendu à 50 ou 55° Baumé. La nitrobenzine et l'acide étendu se superposent en deux couches et se séparent par décantation.

La nitrobenzine est lavée à l'eau, puis au carbonate de soude très-faible, enfin de nouveau à l'eau. Il convient de bien veiller au lavage, c'est une des plus grandes causes de pertes. Les nitrobenzines mal épurées donnent des anilines impures, les vapeurs nitreuses réagissant sur une partie de l'aniline formée et donnant des produits goudronneux.

MM. Depoully proposent de neutraliser les nitrobenzines avec un léger excès d'ammoniaque et de chauffer à 110°. Le nitrate d'ammoniaque se décompose en eau et azote tandis que les nitrate et sulfate restent insolubles ; on n'a plus qu'à filtrer.

Le rendement obtenu avec les procédés nouveaux perfectionnés varie de 130 à 135 p. 100 du poids du benzol, soit 10 p. 100 au-dessous de la théorie pour un mélange de 1 partie de benzine et de 2 parties de toluène.

Il est probable que l'on arriverait à des produits plus parfaits, comme pureté et comme rendement en opérant séparément sur de la benzine et du toluène ; car les matières ne sont pas également sensibles à l'action de l'acide nitrique et à celle de l'acide sulfurique.

L'attaque du toluène par l'acide nitrique est beaucoup plus vive que celle de la benzine.

C'est ainsi qu'il se forme de l'acide nitrodracylique isomère de l'acide nitrobenzoïque $C^7H^5(AzO^2)O^2$, évidemment dérivé du nitrotoluène $C^7H^7(AzO^2)$. Le toluène est attaqué même à froid par l'acide, la benzine ne l'est pas.

Comme pour la benzine, on distingue dans le commerce trois sortes de nitrobenzines :

1° Une nitrobenzine légère distillant de 205 à 210° avec 3 à 5 p. 100 d'un résidu noir fluide.

Elle est fabriquée avec des benzines très-légères distillant de 80 à 95°. Son odeur est agréable ; c'est la véritable essence de mirbane, la seule employée par les parfumeurs.

Comme la nitrobenzine pure distille à 213°, on comprend que ce n'est pas ce produit qui fournira le plus d'aniline.

2° Une nitrobenzine plus lourde distillant de 210 à 220°, (3 à 4 p. 100 avant 210°, 78 à 80 p. 100 de 210 à 120°, 16 p. 100 de résidu noir fluide). Elle pèse 23° B. C'est avec elle que sont fabriquées les bonnes anilines du commerce.

3° Une nitrobenzine très-lourde distillant de 222 à 230°. Elle est préférée par les fabricants pour produire l'aniline donnant le bleu.

Pour essayer une nitrobenzine commerciale avant de la transformer en aniline, il faut tenir compte de sa densité, qui est d'autant plus haute qu'elle contient plus de nitrobenzine. En effet la densité de ce corps à 15° est 1,209, celle du nitrotoluène est 1,180. Cet essai n'a plus de valeur si le liquide contient des hydrocarbures non attaqués ou des composés binitrés.

On a recours alors à la distillation.

La nitrobenzine bout à 213°, le nitrotoluène à 225°. On doit donc rejeter tout ce qui passe au-dessous de 213°. Une bonne nitrobenzine, pour faire une bonne aniline pour rouge et violet, doit distiller entre 215 et 230°; la moyenne partie entre 220 et 227°. Pendant la distillation il ne doit se produire que des traces de vapeurs nitreuses.

De tout ce qui a été dit plus haut il résulte que l'aniline commerciale est un mélange complexe. On a cru pendant quelque temps que cet alcali seul concourait à la production des matières colorantes. Il est démontré aujourd'hui, nous le verrons plus loin, que le rouge et par conséquent tous ses dérivés, probablement aussi le violet, ne se forment que par le concours simultané d'un second alcali, la toluidine, dont il ne sera pas inutile de rappeler ici les principales propriétés.

TOLUIDINE, AZOTURE DE TOLUÉNYLE ET D'HYDROGÈNE.

$$C^7H^9Az = \left.\begin{matrix} C^7H^7 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az$$

La toluidine fut découverte par MM. Muspratt et Hofmann (1). Elle est solide, cristallisable en larges feuillets dans l'alcool faible; fond à 40°, bout à 198°; odeur analogue à celle de l'aniline; saveur brûlante. Elle est soluble dans l'éther, l'esprit de bois, l'acétone, les huiles grasses et essentielles. Elle forme avec les acides des combinaisons cristallisables et en général solubles dans l'eau. Elle ne colore pas le chlorure de chaux en violet, mais ne prend par là qu'une teinte rougeâtre.

Avec l'acide nitrique, elle se colore en rouge foncé, tandis que l'aniline devient bleu indigo. Avec l'acide chromique elle donne un précipité brun.

On obtient la toluidine par la réduction du nitrotoluène

(1) *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. LIV, p. 1.

dans les circonstances qui donnent l'aniline avec la nitrobenzine. M. Coupier livre maintenant au commerce de la toluidine presque pure et cristallisée obtenue par cette méthode.

M. Chautard (1) l'a préparée en traitant par la potasse la résine azotée résultant de l'action de l'acide nitrique sur l'essence de térébenthine. Le liquide distillé renferme de la toluidine (2).

TOLUÈNE, HYDRURE DE TOLUÉNYLE.

$$C^7H^8 = C^7H^7H.$$

Le toluène a été découvert par Pelletier et Walter en 1838 (3), parmi les produits huileux provenant du traitement des résines pour l'éclairage au gaz; M. Deville l'a étudié avec soin et l'a extrait des produits de la distillation sèche des résines de Tolu; enfin Mansfield a démontré son existence dans l'huile légère du goudron de houille.

L'acide toluique se dédouble par la distillation avec la chaux en toluène et acide carbonique.

$$C^8H^8O^2 = C^7H^8 + CO^2$$

C'est une huile incolore, fluide, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther, d'une odeur de benzine.

Densité = 0,87, point d'ébullition 114°.

L'acide nitrique fumant la transforme en *nitrotoluène* $C^7H^7(AzO^2)$, liquide jaune qui possède une odeur prononcée d'amandes amères, une saveur sucrée, amère, bouillant à 225°.

(1) *Journal de pharmacie* [3], XXIV, p. 166.
(2) Gerhardt, *Chimie organique*, t. III, p. 571.
(3) *Annales de chimie et de physique*, LXVII, p. 278.
(4) *Annales de chimie et de physique*, [3] III, p. 168.

Le toluène et le nitrotoluène purs sont des produits industriels et commerciaux.

RÉACTIONS COLORÉES DE L'ANILINE.

Il est difficile de classer d'une manière méthodique toutes les réactions colorées de l'aniline, car un certain nombre d'entre elles ne sont pas encore scientifiquement définies.

Cependant le jour commence à se faire sur beaucoup de points, et de beaux travaux, la plupart sortis des mains habiles de l'illustre chimiste de Londres (Hofmann), nous donnent des points de repère sûrs dans ce dédale. Dans la génération des matières colorantes, on s'est servi de l'aniline du commerce sans se préoccuper, comme l'a fait Hofmann pour le rouge, de chercher la part des divers produits qui la composent. Il découle de là que par couleurs d'aniline on désigne des corps qui résultent souvent du concours simultané d'autres alcalis.

Un même agent chimique peut former plusieurs dérivés colorés, suivant les conditions de temps, de température et de concentration. Mais alors, le plus souvent, l'un d'eux apparaît comme terme principal de la réaction, les autres ne sont que des corps de passage ou des produits secondaires, des impuretés gênantes pour le fabricant. Pour donner à l'exposition d'un sujet aussi complexe le plus de clarté possible, nous nous attacherons surtout aux faits principaux, à ceux qui ont de l'intérêt pratique ou qui peuvent servir à éclaircir l'histoire scientifique des couleurs d'aniline; quant aux autres réactions colorées, nous les présenterons sous forme de notes annexées aux divers paragraphes.

Nous trouverons ainsi l'avantage d'être complets, dans une question où on ne saurait trop l'être, vu qu'un fait aujourd'hui peu important peut devenir demain la source de nouveaux progrès; et cela, sans noyer dans les détails les phénomènes capitaux.

Les matières colorantes qui dérivent de l'aniline sont :

1° Le violet d'aniline, rosolane, aniléine ou indisine (sels de mauvéine) ;

2° Les rouges d'aniline à base de rosaniline (sels de rosaniline) ;

3° Les bleus et les violets de rosaniline, dérivés de la rosaniline par la substitution de divers radicaux (méthyle, éthyle, amyle, phényle, toluényle, etc.), à une partie de l'hydrogène de la rosaniline ;

4° Le vert et le jaune de rosaniline dérivés de cette base par des réactions spéciales ;

5° Le noir d'aniline, le vert d'aniline ou émeraldine ;

6° Quelques matières colorantes rouges, bleues, violettes, jaunes, de nature indéterminée, formées dans diverses circonstances, soit aux dépens de l'aniline, soit aux dépens du rouge ; apparaissant quelquefois comme produits secondaires des réactions qui donnent le rouge ou le violet et qui n'ont pas encore reçu d'applications en pratique.

VIOLET D'ANILINE.

Indisine, phénaméine, aniléine, mauve, rosolane, harmaline, violine (sels de mauvéine).

C'est le premier dérivé coloré de l'aniline qui ait été employé. On savait, par les travaux de Runge, que l'aniline traitée par l'acide chromique ou par les chlorures décolorants, donne un produit violet ; mais personne avant Perkin n'avait songé à utiliser cette observation, autrement que comme un moyen sensible de déceler la présence de l'aniline.

Le 26 août 1856, Perkin prit un brevet provisoire (*provisional protection*) pour un procédé de préparation du violet. Une foule d'autres méthodes furent successivement proposées et même mises en pratique, elles reposent généralement toutes, comme celle de Perkin, sur l'action *des*

agents oxydants sur les solutions aqueuses d'un sel d'aniline obtenu par la saturation de l'aniline du commerce par un acide.

On doit à MM. Ed. Willm (1), Scheurer-Kestner (2), Persoz, Salvétat et de Luynes (3) et enfin à Perkin (4) les seuls renseignements publiés sur l'histoire scientifique de ce corps.

Il n'est pas encore démontré par l'analyse que tous les violets formés par l'oxydation des sels d'aniline par divers oxydants sont identiques ; cependant, vu l'analogie complète de leurs réactions, on peut, sans trop craindre de se tromper, admettre provisoirement qu'il en est ainsi, d'autant plus que, d'après les résultats de M. Scheurer, le violet au chromate aurait la même composition que celui au chlorure de chaux.

Cependant MM. Depoully ont reconnu que le violet au chlore ne jouit pas de la même solidité que celui au chromate, sa teinte est aussi plus rougeâtre.

Le violet du commerce se présente ordinairement en pâte d'un brun violacé foncé ; en Angleterre il commence à être livré en cristaux. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude ; soluble dans l'alcool, l'esprit de bois, l'acétone, l'acide acétique, les acides sulfurique, chlorhydrique, tartrique, la glycérine et l'aniline.

Après l'évaporation à siccité de ses solutions alcooliques ou autres, il offre l'apparence de plaques douées de reflets métalliques et verts comme le murexide. Sa dissolution dans l'acide acétique concentrée et abandonnée à elle-même dans une capsule, se couvre de plaques à texture cristalline et le fond du vase se tapisse de petits cristaux. Ce sont des prismes allongés, souvent disposés en croix, de $0^{mm},15$ à $0^{mm},20$ de

(1) *Bulletin de la société industrielle*, t. XXX, p. 360.
(2) *Ibid.*, p. 366, et *Répertoire de chimie appliquée*, t. V, p. 419.
(3) *Rapport* fait par M. Persoz pour le tribunal de la Seine.
(4) *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. CXXXI, p. 201.

longueur, qui offrent, après lavage à l'eau ammoniacale et dessiccation, une nuance plus verte et plus brillante que la masse amorphe.

Le violet d'aniline est précipité de toutes ses dissolutions par l'eau, surtout par l'eau chargée de sels neutres alcalins, d'alcalis caustiques et même de sels métalliques.

Projeté sur une plaque métallique fortement chauffée, il produit des vapeurs rouges et semble se volatiliser ; mais on n'arrive pas à le sublimer même en opérant dans le vide.

En présence de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique assez concentré, le violet d'aniline passe au bleu, puis au vert par une plus forte proportion ; l'eau restitue le bleu d'abord, puis le violet.

Bouilli avec l'acide nitrique faible, il donne une liqueur jaune avec un dépôt rouge pulvérulent, peu soluble dans l'eau, et qui augmente par l'évaporation de la liqueur. L'eau de chlore décolore la dissolution alcoolique, l'acide sulfureux régénère le violet.

Action des corps réducteurs.

Les sulfites et l'acide sulfureux employés seuls n'ont pas d'action. Mais un mélange de zinc et d'acide sulfureux décolore le violet d'aniline comme le sulfate d'indigo ; le chlore ramène la couleur primitive avec une teinte plus rougeâtre.

MM. Persoz, de Luynes et Salvétat disent que l'on peut réaliser sur le violet tous les phénomènes de réduction que l'on obtient si facilement avec l'indigo. D'après M. Scheurer-Kestner, en dissolvant le violet d'aniline dans l'acide chlorhydrique et en ajoutant de l'étain à la liqueur bleue, celle-ci devient jaune franc. Par l'addition du sel marin, il se forme un précipité qui ressemble à du chromate de plomb et qui contient de l'étain et une matière colorante jaune particulière différente de la chrysaniline de M. Hofmann (voir plus

loin). On la sépare de l'oxyde d'étain en lavant le précipité par l'alcool. La substance jaune, traitée en dissolution aqueuse par l'acide nitrique, se change rapidement en une matière rouge précipitable par le sel marin et les alcalis. La même transformation a lieu en remplaçant l'acide nitrique par le chlorate de potasse ou le chlorure de chaux.

Si l'on modère l'action de l'acide nitrique sur le jaune, en ne chauffant qu'au bain-marie et en ajoutant beaucoup d'eau au moment où la dissolution est devenue bleue, on reproduit le violet d'aniline, ou au moins un corps qui lui ressemble beaucoup.

Lorsqu'on fait bouillir la matière jaune avec de l'aniline, dans un tube, on voit le violet d'aniline se reproduire à partir de la surface avec tous ses caractères, au moment où l'aniline est complétement déshydratée. Cette expérience très-curieuse peut s'expliquer de deux manières : ou bien l'aniline n'agit que physiquement en permettant à la température de s'élever juste au point où l'oxydation du jaune au contact de l'air peut reproduire le violet, ou elle intervient par un de ses éléments constitutifs, le phényle, par exemple.

Le composé jaune ne se conserve pas au contact de l'air, il devient orange, puis brun. Au bout de quelques mois, il est transformé en une poudre brune soluble en rouge dans l'acide acétique et l'alcool, et il n'est plus susceptible de reproduire le violet par l'ébullition avec de l'aniline au contact de l'air.

La solution acétique du principe jaune teint la laine et la la soie en jaune orangé, mais finit par prendre une teinte rouge vineuse à l'air.

La liqueur jaune primitive, formée par l'action de l'étain sur la solution chlorhydrique du violet, étant traitée par l'hydrogène sulfuré, donne un précipité brun de sulfure d'étain et le liquide filtré est incolore ; ce qui semble indiquer une nouvelle réduction plus avancée. Cette dissolution, abandonnée quelques mois au contact de l'air, devient rouge

et dépose peu à peu des cristaux filiformes de couleur ponceau, solubles dans l'alcool et l'acide acétique.

Composition du violet d'aniline.

M. Scheurer-Kestner attribue au violet d'aniline, une composition représentée par la formule :

$$C^{20}H^{16}Az^{3}$$

Ce corps ne différerait, d'après cela, de la rosaniline ($C^{20}H^{19}Az^{3}$), que par de l'hydrogène en moins.

L'habile chimiste de Thann ne considère cependant pas la question comme définitivement résolue. Dans un travail plus récent, M. Perkin arrive à d'autres résultats (1). M. Kopp résume ainsi dans le *Bulletin de la Société chimique*, les recherches importantes du chimiste anglais.

La matière colorante violette obtenue par la réaction du sulfate d'aniline sur le bichromate de potasse (procédé Perkin, voir plus loin), est le sulfate d'une nouvelle base que M. Perkin appelle mauvéine.

La mauvéine se prépare en ajoutant à une solution bouillante de violet d'aniline cristallisé (tel qu'il se trouve actuellement dans le commerce) une solution de soude caustique. La nuance pourpre de la liqueur passe immédiatement au bleu violacé, et, en abandonnant le tout, il se dépose un corps cristallin, qui, lavé d'abord avec de l'alcool, puis avec de l'eau et séché, ressemble assez à de la poudre de fer oligiste noir et brillant. Ce corps est la mauvéine dont la composition est représentée par la formule.

$$C^{27}H^{24}Az^{4}$$

La mauvéine (2) se dissout dans l'alcool avec une couleur

(1) *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. CXXXI, p. 201.

(2) Les nombres obtenus dans les analyses de M. Scheurer se rapportent assez bien pour le carbone, l'hydrogène et l'azote à ceux que donnerait le sulfate de mauvéine.

violette qui, par l'addition d'acide, se transforme immédiatement en pourpre.

Elle est insoluble ou presque insoluble dans l'éther et la benzine. Elle est très-stable et décompose facilement les sels ammoniacaux.

En la chauffant fortement elle se décompose et il distille une huile basique qui ne paraît pas être de l'aniline.

M. Perkin a préparé et analysé les sels suivants de mauvéine.

Hydrochlorate de mauvéine.

$C^{27}H^{24}Az^{4}.ClH.$

Préparé par combinaison directe de la base avec l'acide chlorhydrique, il se dépose de sa solution alcoolique bouillante en petits prismes, qui sont quelquefois réunis en houppes, et possèdent un bel éclat métallique vert. Il est presque insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'eau et moyennement soluble dans l'alcool.

M. Perkin n'a pas réussi à obtenir un sel renfermant plus d'acide.

Chloro-platinate de mauvéine.

$C^{27}H^{24}Az^{4}.HPtCl^{3}.$

En mélangeant une solution alcoolique froide du sel précédent avec un excès de solution alcoolique de chlorure de platine, le sel double se dépose sous forme de poudre cristalline ; en employant des solutions un peu chaudes, on obtient souvent d'assez grands cristaux. Ce sel double possède le reflet métallique verdâtre de l'hydrochlorate, mais après dessiccation la teinte est plutôt dorée.

Il est peu soluble dans l'alcool.

Chloroaurate de mauvéine.

$C^{27}H^{24}Az^{4}.HAuCl^{4}.$

Ce sel double se prépare comme le chloro-platinate et con-

stitue un précipité cristallin beaucoup moins brillant à l'état humide et qui, par recristallisation, paraît perdre un peu de sa teneur en or.

Iodhydrate de mauvéine.

$C^{27}H^{24}Az^{4}.IH.$

Pour sa préparation il faut faire usage d'acide iodhydrique incolore, puisque l'iode libre altère peu à peu la mauvéine. Ce sel cristallise en prismes possédant un reflet métallique verdâtre ; il est moins soluble que le chlorhydrate et le bromhydrate.

Bromhydrate de mauvéine.

$C^{27}H^{24}Az^{4}.BrH.$

Il ressemble au chlorhydrate, mais il est un peu moins soluble.

Acétate de mauvéine.

$C^{27}H^{24}Az^{4}.C^{4}H^{4}O^{2}.$

Ce sel se prépare le mieux par dissolution de la mauvéine dans un mélange bouillant d'alcool et d'acide acétique ; par le refroidissement il cristallise en beaux cristaux possédant à un haut degré ce reflet métallique vert qui caractérise la plupart des sels de mauvéine. Le sel analysé avait été séché à 100°.

Carbonate de mauvéine.

La mauvéine en solution a beaucoup d'affinité pour l'acide carbonique qu'elle absorbe rapidement. On obtient le carbonate de mauvéine en faisant passer un courant d'acide carbonique à travers de l'alcool bouillant tenant de la mauvéine en suspension, le sel se dépose par le refroidissement

en prismes à éclat métallique vert. Il se décompose par la dessiccation ou par l'ébullition de ses solutions.

D'après les analyses, le produit préparé par la méthode précédente est un mélange de bicarbonate ($C^{27}H^{24}Az^4$, H^2CO^3), avec du carbonate neutre, ($2C^{27}H^{24}Az^4$, H^2CO^3).

Les sels de mauvéine sont presque tous hygroscopiques.

En chauffant de la mauvéine avec de l'aniline il se forme une matière colorante bleue, probablement un dérivé phénylique de la base. Une matière colorante bleue ou violette prend également naissance en chauffant un sel de mauvéine pur, sans aucune autre addition.

Les sels de mauvéine ou l'indisine du commerce s'obtiennent généralement par la réaction des corps oxydants de moyenne force sur les sels d'aniline impure (mélanges d'aniline et de toluidine), en solutions aqueuses. D'après la formule admise par M. Perkin, formule qui est contrôlée par un nombre suffisant de sels, il est peu probable que l'aniline seule concoure à la génération de la mauvéine.

En effet, $4C^6H^7Az = C^{24}H^{28}Az^4$ ne fournirait pas la quantité de carbone nécessaire.

La réaction peut s'expliquer par l'équation :

$$\underbrace{3C^7H^9Az}_{\text{Toluidine.}} + \underbrace{C^6H^7Az}_{\text{Aniline.}} + O^3 = \underbrace{C^{27}H^{24}Az^4}_{\text{Mauvéine.}} + 5H^2O$$

Cette manière d'interpréter le phénomène demande encore la sanction de l'expérience, mais elle acquiert un certain degré de probabilité par ce qui se passe dans la synthèse de la rosaniline.

$$\underbrace{2C^7H^9Az}_{\text{Toluidine.}} + \underbrace{C^6H^7Az}_{\text{Aniline.}} = \underbrace{C^{20}H^{19}Az^3}_{\text{Rosaniline.}} + H^6$$

D'après une expérience que j'ai faite on peut obtenir du violet bien caractérisé en oxydant par le bichromate une so-

lution de sulfate d'aniline préparée par la distillation de l'indigo avec la potasse.

Les oxydants proposés sont très-variés.

M. Perkin emploie le bichromate de potasse, et c'est encore ce sel qui donne les meilleurs résultats pratiques tant sous le rapport du rendement que sous celui de la teinte qui est bleutée et non rougeâtre comme par d'autres procédés. Mais on réussit également à produire du violet par le chlore, les hypochlorites, le bioxyde de manganèse, le bioxyde de plomb, l'hypermanganate de potasse, etc.

Procédé de M. Perkin (1).

M. Perkin mélange des solutions de sulfate d'aniline et de bichromate de potassium en proportions équivalentes, et telles que le potassium du bichromate sature exactement l'acide sulfurique du sulfate d'aniline. Au bout de dix à douze heures, il s'est formé un dépôt noir très-abondant. On le lave à l'eau froide pour enlever le sulfate de potassium. Le précipité est un mélange de mauvéine et d'une matière goudronneuse brune. La séparation en petit est facile, car le violet est soluble dans l'eau bouillante, et la matière brune ne l'est pas. Celle-ci par contre se dissout facilement dans l'huile de naphte et les huiles légères de goudron, tandis que le violet y est complétement insoluble.

On peut donc, soit dessécher la masse brute et l'épuiser par la benzine en vue d'enlever la matière brune très-abondante, soit l'épuiser par l'eau bouillante pour dissoudre le violet.

M. A. Schlumberger a publié (2) des renseignements pratiques sur la manière dont se préparait le violet d'aniline dans l'importante fabrique de M. Müller et Cie, à Bâle.

(1) Perkin (W. H.) Pat. n° 1984, 26 août 1856.

(2) *Bulletins de la Société industrielle*, mars 1862, p. 126, t. XXXII. *Notice sur la fabrication du violet d'aniline*, par M. A. Schlumberger.

Dans une cuve de 400 litres de capacité environ, on dissout à chaud :

4 kil. aniline dans $2^k,120$ acide sulfurique à 66° et 60 litres eau.

Après refroidissement complet, on verse sous forme d'un petit filet une solution froide de $6^k,360$ grammes bichromate de potasse dans 40 litres d'eau. On remue la masse de temps à autre pendant deux jours, puis on remplit la cuve d'eau chaude et on lave plusieurs fois par décantation, enfin le dépôt est mis à égoutter sur des filtres, lavé avec de l'acide sulfurique à 2° et enfin à l'eau. On jette alors le produit dans des cuves à extraction, et on fait bouillir à l'eau pendant deux heures en agitant. On laisse reposer, on décante le liquide violet, et on reprend la masse par de nouvelles quantités d'eau bouillante jusqu'à épuisement. Les solutions sont précipitées à chaud et quelquefois après une concentration préalable, par la soude caustique. Le précipité lavé est délayé dans environ le vingtième de son poids d'acide acétique, redissous dans l'eau bouillante et reprécipité par la soude. Cette opération peut être notablement abrégée en travaillant sur plus de matière à la fois, soit par exemple : 12 kil. aniline dissoute dans 7 à 8 kil. d'acide sulfurique, suivant la qualité de l'aniline, et oxydés par 17 kil. bichromate, le tout avec une quantité d'eau proportionnée soit 100 litres pour chaque mélange. Le produit obtenu lavé par quatre décantations et filtré, est extrait dans de grandes cuves de 1200 litres de capacité, au moyen de huit cuites consécutives de trois heures chacune. Les liqueurs violettes sont décantées et précipitées par la soude.

L'expérience a appris que les nuances les plus pures et le meilleur rendement s'obtiennent en modérant le plus possible, la réaction du bichromate sur le sel d'aniline. Ainsi d'après l'expérience personnelle de M. Al. Schlumberger, les rendements diminuaient notablement en été, alors qu'il

n'était pas possible de laisser refroidir les liqueurs autant que pendant les mois d'hiver.

Un point essentiel, dans la fabrication du violet, est le choix de l'aniline. Les anilines bonnes pour violet, ne sont pas celles qui donnent le meilleur résultat pour rouge ; elles sont plus pures et à point d'ébullition moins élevé. On peut être presque certain d'une aniline pour violet lorsqu'elle marque 1,007 au densimètre, celles pour rouge marquant 1,012 à 1,016.

Le rendement en pâte violette concentrée peut aller jusqu'à 95 pour 100, mais en moyenne il n'est que de 70 pour 100 et peut même descendre à 50 pour 100 ; 1000 grammes de pâte correspondent à environ 10 grammes de produit sec.

Au lieu de traiter à l'eau la masse noire provenant de l'action du bichromate, on peut la sécher et l'épuiser par l'alcool dans un appareil construit en grand d'après les principes de l'appareil de M. Payen, bien connu des chimistes et qui rend de si grands services dans les laboratoires.

L'alcool chargé de couleur est séparé par distillation ; l'extrait est repris par l'eau bouillante et la solution précipitée par la soude.

Quelquefois on remplace le sulfate d'aniline par du chlorhydrate.

La pâte peut être purifiée par une seconde dissolution dans l'eau et une seconde précipitation. Après la méthode plus ou moins modifiée de M. Perkin, nous devons ranger par ordre d'importance pratique, celle où l'agent oxydant est le chlore, ou l'acide hypochloreux; mais comme elle a été abandonnée, nous insisterons beaucoup moins sur les détails.

Le violet au chlore ou aux hypochlorites a une teinte plus rougeâtre et offre beaucoup moins de résistance à la lumière. L'emploi de ces agents oxydants a été proposé par M. Bolley

à Zurich (1), Beale et Kirkham en Angleterre (2) et Lauth Ch. et Depoully en France (3). Si l'on ajoute peu à peu une solution de chlorure de chaux à une solution aqueuse d'un sel d'aniline, la liqueur prend d'abord une teinte violette, puis dépose un précipité violet foncé qui peut être purifié par dissolution dans l'acide sulfurique concentré, précipitation par l'eau alcaline et lavage. En versant le chlorure de chaux étendu ou en faisant arriver du chlore dans des solutions d'acétate acide d'aniline, on peut obtenir des liquides violets servant immédiatement à la teinture de la soie ou de la laine.

Si le sel d'aniline est fortement acide et si on opère à chaud, la nuance violette vire au rouge.

M. Kay (4) dissout 50 parties aniline dans 40 parties d'acide sulfurique à 66° et 1400 parties eau. A cette solution de sulfate acide d'aniline, il ajoute 200 parties de bioxyde de manganèse en poudre et chauffe à 100° en agitant tant qu'il se forme un précipité. Celui-ci est traité par l'acide sulfurique et la matière colorante dissoute est précipitée par l'ammoniaque et purifiée par l'alcool qui la sépare de l'oxyde de manganèse. M. Williams (5) a proposé l'action de l'hypermanganate de potasse sur une solution de sulfate d'aniline, il se forme un précipité renfermant la matière colorante violette. On lave, on sèche, on épure par l'huile de goudron, on sèche de nouveau, et enfin on dissout dans l'alcool.

Dans la réaction de l'hypermanganate sur un sel d'aniline,

(1) Bolley, *Schweitz. Polyt. Zeitschrift*, 1858, t. III, p. 124, et *Dingler's Polyt. Journ.*, CL, p. 123.

(2) Beale et Kirkham (F. N.), *London Journ. of Arts*, décembre 1859, p. 357. Pat. n° 1205, 13 mai 1859.

(3) Lauth et Depoully, Brevet du 27 juin 1860. *Répertoire de chimie appliquée.*

(4) Kay (K. D.), Pat. n° 1155, mai 1859. *London Journal of Arts.* janv. 1860, p. 29.

(5) Williams (C. H. Greville), Pat. n° 1000, 30 avril 1859, et *Repert. patent. invent.* janvier 1860, p. 70.

il se forme une seconde matière colorante qui reste en dissolution et qui teint la soie en rouge cramoisi.

Procédé de M. Price (1).

On dissout 1 équivalent d'aniline (93) dans 2 équivalents d'acide sulfurique (98) étendus de 20 fois le poids de l'aniline, on fait bouillir et on ajoute 1 équivalent de bioxyde de plomb humide obtenu par l'action du chlorure de chaux sur l'acétate de plomb. Il est bon d'opérer dans un appareil distillatoire pour condenser les vapeurs d'aniline qui se dégagent. On filtre, on ajoute un petit excès de soude caustique et on distille jusqu'à ce que la majeure partie de l'aniline ait été chassée. On filtre et on lave à l'eau froide, puis on traite par l'eau bouillante faiblement acidulée par l'acide tartrique. Le liquide filtré renferme la matière colorante pure qu'on peut précipiter par la soude caustique.

En doublant la dose d'aniline M. Price obtient une matière colorante plus rouge (purpurine), en augmentant au contraire la quantité de bioxyde on forme du rose (roséine).

D'après M. Schmith (R) (2) l'action oxydante du cyanure rouge sur les solutions de sulfate ou de chlorhydrate d'aniline donne lieu à un précipité violet qui renferme du violet mélangé à du bleu de Prusse et à une matière brune. On purifie la couleur comme dans le procédé Perkin.

M. Stark à Norwich a pris un brevet analogne pour l'action d'une solution de prussiate rouge sur une solution de chlorhydrate d'aniline à chaud. Le précipité gris bleu lavé, est épuisé par une solution bouillante d'acide tartrique et le liquide est précipité par l'ammoniaque (3). M. E. Kopp avait déjà indiqué l'action du cyanure rouge sur les sels d'aniline

(1) Price (D. S.), Pat. n° 1238, mai 25, 1859, et *Dingler's Polyt. Journ.*, CLV, p. 306.

(2) Schmith (R.), Pat. n° 1945, 11 août 1860, et *London Journal of Arts*, avril 1861, p. 224.

(3) *Repert. of Patent. Invent.* décembre 1861, p. 475.

et avait cherché à en tirer parti pour produire directement sur calicot des impressions en couleur d'aniline (1).

MM. J. Dale et A. Caro (2) font bouillir un mélange étendu de sel d'aniline et de bichlorure de cuivre, le précipité qui se forme, bien lavé à l'eau froide, est épuisé par l'eau bouillante et la liqueur est traitée par la soude caustique.

La liqueur violette (*violett liquor*) qui se vendait en Allemagne, n'est autre chose, d'après M. Krich, qu'une solution d'indisine dans l'esprit de bois. La préparation violette de MM. Alex. Franc et Cie, vendue sous le nom d'Indisine, est de l'aniléine partie dissoute, partie tenue en suspension dans une solution d'acide tartrique.

Essai du violet.

Le violet en pâte tel qu'il se livre encore actuellement, au moins en France, car il paraît qu'en Angleterre on commence à le fabriquer cristallisé, doit être essayé au point de vue de sa richesse tinctoriale.

Essai par impression.

3 grammes violet en pâte pesés exactement, sont dissous dans 50 centimètres cubes d'acide acétique, on ajoute à la dissolution 100 grammes d'eau de gomme à 500 grammes par litre, puis 100 grammes d'eau d'albumine à 500 grammes. On imprime des bandes au rouleau sur mousseline, on sèche, on vaporise et lave, et on compare à un essai fait avec un violet type. L'essai peut être exécuté par voie de teinture. A cet effet on dissout 2 grammes de pâte dans 10cc d'alcool et on étend d'eau de manière à former 1 litre. On prélève sur ce litre 50cc de liquide qu'on étend d'un quart de litre, on fait bouillir et on y teint 5 grammes de laine jusqu'à

(1) Kopp (E.), *Répert. de chimie appliquée*, t. IV, p. 274.

(2) Dale (J.) et Caro (H.), Pat. n° 1307, mai 26, 1860, et *Chem. News. février*, 1861, p. 79.

épuisement du bain. Le résultat est comparé à un échantillon type.

Les échantillons ci-joints donnent une idée des effets que l'on peut obtenir avec la belle matière colorante de Perkin.

25. Échantillon de violet d'aniline imprimé sur coton.

26. Échantillon de soie teinte avec de la rosolane.

On reconnaît le violet d'aniline ou rosolane, fixé sur tissu, aux réactions suivantes :

1° La teinte ne peut être confondue avec celle d'aucun violet, si ce n'est le violet de rosaniline et la pourpre française.

2° La couleur vire au bleu sous l'influence des acides minéraux forts (chlorhydrique, sulfurique).

3° Les alcalis caustiques à froid ne la modifient pas.

4° Une solution d'acide sulfureux à laquelle on ajoute une lame de zinc, décolore immédiatement.

ROUGE D'ANILINE. — FUCHSINE. — AZALÉINE. — SELS DE ROSÉINE OU DE ROSANILINE. — MAGENTA.

Le 8 avril 1859, MM. Renard frères se sont fait breveter pour la préparation et l'emploi de la fuchsine, nouvelle matière colorante rouge dérivée de l'aniline.

Ce brevet fut le point de départ d'un mouvement industriel des plus remarquables et d'une polémique ardente.

Maintenant que les esprits sont revenus à plus de calme, il est possible de faire à chacun la part exacte de ce qui lui revient dans cette grande et belle révolution.

On s'accorde généralement à attribuer à M. A. W. Hofmann, un des chimistes les plus éminents de notre époque, la découverte scientifique du rouge d'aniline.

Dans un mémoire présenté le 20 septembre 1858 à l'Académie des sciences (1), et portant pour titre : RECHERCHES POUR SERVIR A L'HISTOIRE DES BASES ORGANIQUES, il est dit : « En soumettant un mélange de 1 partie de bichlorure de carbone (CCl^4) et de 3 parties d'aniline, les deux corps à l'état anhydre, pendant à peu près trente heures, à la température de 170 à 180°, le liquide se trouve transformé en une masse noirâtre, ou molle et visqueuse, ou dure et cassante, selon le temps et la température. En épuisant par l'eau on en dissout une partie, une autre restant insoluble, à l'état d'une résine plus ou moins solide. La solution aqueuse fournit par la potasse un précipité huileux, renfermant une proportion très-considérable d'aniline non modifiée. En faisant bouillir dans une cornue ce précipité avec de la potasse diluée, l'aniline passe à la distillation, tandis qu'il reste une huile

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXVII, p. 492.

visqueuse, se solidifiant peu à peu avec une structure cristalline. Des lavages par l'alcool froid et une ou deux cristallisations dans l'alcool bouillant, rendent ce corps parfaitement blanc et pur, une *substance très-soluble d'un cramoisi magnifique*, restant en dissolution. La portion de la masse noirâtre qui restait insoluble dans l'eau, se dissout très-facilement dans l'acide chlorhydrique. Elle est précipitée de nouveau de cette solution par les alcalis, à l'état d'une poudre amorphe d'un rouge sale, soluble dans l'alcool, qu'elle colore d'un riche cramoisi. La plus grande partie de cette substance est la même matière colorante qui accompagne le corps cristallin. »

Les recherches de Hofmann en restèrent là jusqu'en 1862 ; alors l'industrie livrait à la consommation d'énormes quantités de fuchsine préparée par d'autres méthodes. Disposant d'une matière première abondante, il reprit cette question à un point de vue théorique ; et avec la rare habileté qui le caractérise, il sut jeter le jour sur la constitution et le mode de formation du rouge d'aniline et de ses dérivés, problèmes restés obscurs et mal résolus malgré de nombreuses recherches (1). La chimie organique lui est donc redevable, ici comme ailleurs, d'une de ses plus belles pages.

Pour rester dans le vrai, ajoutons cependant qu'avant

(1) Guignet, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1860 ; 117. — Béchamp, *Sur la génération de la Fuchsine*, in *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. L, 870, et t. LI, 356. — *Rapport* de MM. Persoz, de Luynes et Salvétat au tribunal de la Seine. Persoz, de Luynes et Salvétat, *Sur la génération de l'acide fuchsique*, in *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LI, p. 538. — Schneider, *Répertoire de chimie appliquée*, 1860 ; 291. — Béchamp, *Annales de chimie et de physique*, (3) LIX, 396. — E. Kopp, *Examen des matières colorantes dérivées du goudron de houille*, in-4°, chez l'auteur, à Saverne, Ire part., p. 49 et 83. — *Rapport sur la Fuchsine et l'Azuléine*, par M. Bolley. *Dingler's Polytechnisches Journal*, CLX, 57, et *Moniteur scientifique*, 1860 et 1861. *Répertoire de chimie appliquée*, V., 119. — Jacquelain, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, LIV, 612. — *Rapport* de MM. E. Bary, Boutmy et Labouret au tribunal de la Seine. Paris, in-4°, imprimerie Brière.

Hofmann, divers expérimentateurs avaient reconnu que l'aniline soumise à des réactifs variés, peut engendrer du rouge.

Ainsi, d'après Gerhardt, il se développe du rouge : Dans la préparation de l'acide sulfanilique, si l'on chauffe trop fortement ; par l'action de l'acide nitrique sur l'acide sulfanilique ; par la distillation de l'oxalate d'aniline ; par l'action des oxydants (acide nitrique, sulfate ferrique).

Natanson (1) dit qu'en traitant l'aniline par le chlorure d'éthylène, dans des tubes scellés et à 200°, le mélange d'abord incolore devient d'une riche couleur rouge de sang. Cette expérience est au moins cousine germaine de celle de Hofmann, et si ce dernier chimiste s'en était tenu à son premier mémoire (cité), il n'aurait qu'une part restreinte et toute de hasard dans la découverte des couleurs d'aniline.

Ce qui lui assure le premier rang parmi ceux qui se sont occupés de cette question, ce sont ses admirables recherches théoriques qui serviront toujours de modèle classique de précision et de sagacité.

Arrivons à la question industrielle.

Personne ne conteste plus à Verguin, chimiste de Lyon, le mérite de la découverte industrielle du rouge d'aniline. C'est sous les auspices de la maison Renard frères que ce produit a fait son apparition dans le monde industriel. Que Verguin ait puisé ou non, comme on l'a dit, l'idée de ses recherches dans les publications de Natanson et de Hofmann, il n'en est pas moins vrai qu'il sut faire sortir des limites étroites du laboratoire une couleur destinée à tant d'avenir. En lui décernant une part du prix D. Dollfus, la Société industrielle de Mulhouse a rendu un arrêt désintéressé, contre lequel personne ne viendra réclamer.

M. Verguin préparait la fuchsine avec les chlorures anhydres, réagissant sur l'aniline sèche à une température

(1) *Annalen der Chemie und Pharm.*, XCVIII, 297 ; 1856.

de 180°. L'intérêt suscité par cette invention et la facilité vraiment remarquable avec laquelle s'opère la synthèse du rouge sous l'influence de réactifs variés, amenèrent bientôt la mise au jour de nouveaux procédés : les uns fondés sur l'emploi des nitrates de mercure (Gerber-Keller, A. Schlumberger, Perkin), les autres sur celui de l'acide nitrique (Ch. Lauth et Depoully frères), de l'acide arsénique (Hillmann, Medlock en Angleterre. Girard et de Laire en France), etc., etc.

On put croire pendant quelque temps qu'avec le mode de formation variait aussi la composition du rouge, M. Hofmann (1) démontra que tous ces rouges représentent des sels d'un même alcali organique, incolore à l'état de liberté, auquel il donna le nom bien choisi de *Rosaniline*. L'acide seul change avec le réactif employé. Le sel est un chlorhydrate avec les chlorures anhydres, un nitrate avec l'acide nitrique et les nitrates, etc.

PRÉPARATION DU ROUGE D'ANILINE OU DES SELS DE ROSANILINE.

1° *Méthode de Hofmann* (2). L'expérience déjà relatée de M. Hofmann a été faite dans le but d'obtenir la carbo-triphénylamine :

$$\left.\begin{matrix} C_{IV} \\ (C^6H^5)^3 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^3.$$

Les conditions de temps et de température ne sont pas très-favorables à la formation du rouge, qui n'apparaît ici qu'en petites quantités et tout à fait accessoirement. MM. Monnet et Dury ont réussi à les modifier d'une manière avanta-

(1) Hofmann, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, LIV, p. 429.

(2) Hofmann, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, XLVII, 492. *Répertoire de chimie appliquée*, III, p. 11, 13, 416; IV, 452. — E. Kopp., *Examen des matières colorantes dérivées du goudron de houille*, Ire part., 61. *Répertoire de chimie appliquée*, V, 261.

geuse et qui rendrait cette réaction abordable à la pratique.

Un kilogramme d'un mélange de 4 parties d'aniline sèche et de 1 partie de tétrachlorure de carbone est versé dans un matras de cuivre épais, doublé de plomb et muni d'une soupape de sûreté s'ouvrant à une pression de six atmosphères. On chauffe au bain d'huile à 116 ou 118°. La réaction commence, et à ce moment on a le maximum de pression dans le récipient, mais quelques minutes suffisent pour que cette pression cesse entièrement, on peut alors enlever la charge de la soupape, on achève la réaction en chauffant quelques minutes à 180°.

Le contenu sirupeux du matras est versé chaud et se prend en masse solide par le refroidissement.

Il est rouge par transparence et noir en bloc.

On traite par 5 ou 6 parties d'eau chaude qui dissout principalement le chlorhydrate d'aniline. Le résidu se dissout presque entièrement dans beaucoup d'eau bouillante. La solution est d'un cramoisi magnifique et peut servir directement à la teinture de la soie et de la laine. En concentrant, on peut précipiter le colorant par du tartrate neutre de potasse, le laver à l'eau froide, le sécher et le débarrasser par la benzine de la carbo-triphénylamine qui l'accompagne.

M. Lauth diminue encore les difficultés de cette méthode en remplaçant la chaudière close par un simple ballon communiquant avec un serpentin ascendant, de façon que les vapeurs de tétrachlorure de carbone retombent constamment dans le vase : à 130° une faible réaction se manifeste et toute distillation de chlorure de carbone cesse ; on continue comme il a été dit plus haut.

2° *Procédé de MM. Verguin, Renard frères et Franc* (1). — Fondé sur l'emploi des chlorures métalliques anhydres,

(1) Brevet de MM. Renard frères et Franc, du 18 avril 1859, et additions du 1er octobre, du 19 novembre, du 26 novembre, du 17 décembre de la même année et du 14 février 1860. — E. Kopp, *Examen des matières colorantes*, etc. Ier part., 26, 27. *Rapport* de MM. Persoz, de Luynes et Salvétat.

et notamment du tétrachlorure d'étain, il se rapproche beaucoup du précédent.

L'opération est simple et facile. On chauffe pendant quinze à vingt minutes, à l'ébullition, un mélange de 10 parties d'aniline anhydre et de 6 à 7 parties de bichlorure d'étain (liqueur fumante de Libavius). Une déviation assez considérable dans ces proportions, peut influer sur le rendement, mais on obtient toujours du rouge.

Le mélange devient jaune, puis rougeâtre et prend enfin une couleur d'un beau rouge par transparence, et noire en masse. On verse le produit dans l'eau bouillante et on filtre chaud, après avoir laissé reposer. Le résidu est épuisé par de nouvelles ébullitions ; il ne reste à la fin plus que du bioxyde d'étain. Pour séparer la matière colorante on peut utiliser son insolubilité dans l'eau contenant un sel neutre et la précipiter par addition de sel marin, de tartrate neutre de soude ou de potasse, etc.

L'action du bichlorure de mercure, du perchlorure de fer, du sous-chlorure de cuivre, de l'hydrate de tétrachlorure d'étain, du chlorure titanique, des bromures et iodures stanniques, du bibromure de mercure, du tétrafluorure d'étain, du bromure de mercure, du chlorure uranique, du sesquichlorure de carbone, de l'iodoforme, produit aussi du rouge avec l'aniline sèche, à des températures comprises entre 180 et 200°. Au moins toutes ces substances sont spécifiées dans le brevet et les additions.

A cette liste de composés halogènes M. Delvaux en a ajouté beaucoup plus tard un autre (1), c'est le chlorhydrate d'aniline lui-même. Il prépare le chlorhydrate de rosaniline en chauffant pendant 15 heures, à 110 ou 120° un mélange de 100 parties de chlorhydrate d'aniline sec, 100 parties de sable sec, et 72 parties d'aniline. La masse

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, 445 ; 1863.

est ensuite épurée par l'eau bouillante qui dissout le sel rouge engendré.

3° *Procédé Gerber-Keller* (1).

Ce chimiste signala le premier la génération du rouge d'aniline par l'action des oxysels et particulièrement de l'azotate mercurique, le seul des nombreux composés énumérés dans son brevet et additions qu'il ait réellement cherché à faire entrer dans la pratique. On met dans une capsule chauffée au bain-marie à 100°, 10 parties d'aniline, et on ajoute peu à peu 7 parties d'azotate mercurique sec, en poudre fine. On chauffe huit à neuf heures. La masse devient d'un beau rouge violacé et se prend en pâte épaisse par le refroidissement. Le sel métallique est réduit, et du mercure libre se réunit au fond du vase. La matière colorante est extraite par l'eau bouillante, ou par des mélanges d'alcool et d'eau, ou encore par l'acide acétique. M. A. Schlumberger (2) fait bouillir des mélanges de 10 parties d'aniline et 6 parties de nitrate mercureux. La masse rouge est épaissie par l'eau bouillante et le liquide donne la matière colorante après addition de sel marin. Ces procédés, on le voit, ne sont qu'une répétition de ceux de M. Gerber.

4° *Procédé Depouilly et Lauth* (3).

Régulariser industriellement l'action si énergique de l'acide azotique sur l'aniline n'était pas chose très-facile, cependant ces messieurs sont arrivés à produire du rouge

(1) Brevet du 29 octobre 1859. *Rapport* de M. Persoz, p. 36. — E. Kopp, *Examen des matières colorantes*, Ire part., p. 28. — Hofmann, *Rapport du jury*, etc., 126 et 127.

(2) A. Schlumberger, *Paquet cacheté déposé à la Société industrielle de Mulhouse*, le 23 octobre 1859. *Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse*, 170; 1860.

(3) Brevet du 27 juin 1860. E. Kopp, *Examen des matières colorantes*, p. 30.

en grand par la seule intervention de l'acide nitrique.

Ils chauffent à 200° le nitrate d'aniline en présence d'un excès d'aniline.

M. E. Kopp (1) purifie les rouges aux nitrates et à l'acide nitrique, appelés autrefois azaléines, en neutralisant l'acide libre par un peu de carbonate de soude ; triturant la masse pâteuse, pour la diviser, avec quarante fois son poids de sable quartzeux, et en épuisant par une solution bouillante d'un sel neutre alcalin (sel marin, ou sel ammoniac). La matière colorante, d'abord dissoute, se sépare en une poudre cristalline qu'on dissout encore au besoin dans l'alcool faible pour enlever une matière violette formée dans la même réaction. En évaporant à sec, on obtient une matière d'un vert très-brillant, complétement soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'esprit de bois, les acides et les alcalis.

M. T. Schneider (2) purifie l'azaléine de M. Gerber, en lavant la masse brute, cinq ou six fois, avec son poids d'eau froide, pour enlever les sels d'aniline et de mercure. Le résidu sec est traité par le sulfure de carbone ou la benzine à froid ; on enlève ainsi des matières goudronneuses brunes. Enfin on dissout dans l'alcool 3/5. Cette liqueur est additionnée de son poids d'eau et après repos le liquide clair est filtré et évaporé au bain-marie au 1/5. La matière colorante se sépare sous forme d'une pellicule cristalline.

Ces modes opératoires n'ont pas été imaginés dans un but industriel, mais uniquement pour faciliter l'étude chimique de l'azaléine.

5° *Procédé à l'acide arsénique ou procédé actuellement employé.*

On s'est presque autant disputé la priorité de l'introduction de l'acide arsénique dans la fabrication du rouge, que

(1) E. Kopp, *Examen*, etc., p. 88.
(2) *Répertoire de chimie appliquée*, 1860, p. 294.

celle de la préparation du rouge lui-même. La raison en est simple ; l'application de l'acide arsénique constitue un progrès très-important. Elle a permis d'élever le rendement en rouge jusqu'à 33 pour 100 du poids de l'aniline, et par conséquent d'abaisser considérablement son prix de revient. Elle fut brevetée en Angleterre par M. Hillman (*Moniteur scientifique*, VII, 214), ou Heilmann (*Rapport de M. Hofmann*, 127) (1), par M. Medlok (2), M. Nicholson (3) ; en France par MM. Girard et de Laire (4). L'acide arsénique figure également dans les additions de M. Gerber.

Le procédé à l'acide arsénique est aujourd'hui le seul employé. Nous ne nous arrêterons pas à décrire en détail toutes les modifications qu'il a subies et nous ne nous occuperons que du mode opératoire tel qu'il est pratiqué en grand actuellement. Pour plus de détails le lecteur peut consulter les sources citées.

La description suivante est empruntée à M. E. Kopp (5). L'acide arsénique est généralement préparé d'après le procédé introduit dans l'industrie par M. Kopp, et décrit dans son mémoire sur les différents hydrates de l'acide arsénique (6), c'est-à-dire en oxydant l'acide arsénieux par l'acide azotique ; il est vrai que le produit ainsi obtenu conserve toujours un peu d'acide arsénieux et un léger excès d'acide nitrique, mais cela ne nuit pas à la génération du rouge.

L'acide arsénique commercial, dont on consomme maintenant d'énormes quantités, constitue un liquide presque sirupeux, d'une densité à peu près égale à celle de l'acide sulfurique, et renferme de 75 à 76 pour 100 d'acide solide.

On mélange avec précaution 20 parties d'acide arsénique

(1) 10 décembre 1859.

(2) 15 janvier 1860.

(3) 26 janvier 1860.

(4) 26 mai 1860. *Rapport* de MM. Persoz, Salvétat et de Luynes, p. 39. *Moniteur scientifique*, VII, 214 et 215.

(5) *Bulletin de Société chimique de Paris*, Nouv. série, II, 152 ; 1864.

(6) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, XLVIII, 106.

sirupeux avec 12 parties d'aniline du commerce, en ayant soin de remuer constamment. On obtient ainsi une pâte cristalline rose ou rougeâtre, qu'on introduit dans de grands vases en fonte, placés au-dessus de la voûte d'un fourneau et chauffés dans un bain d'air, de manière à pouvoir bien régulariser la température, qui ne doit pas dépasser 150 à 160° cent.

Dans l'importante usine de MM. Müller et Cie, à Bâle, l'opération se fait dans de grands alambics en fonte émaillée, chauffés sur deux rangées parallèles dans de vastes bains d'huile. De cette manière on peut condenser l'aniline qui distille toujours pendant l'opération.

La masse mousse et se boursoufle en se colorant en rouge brun de plus en plus foncé. De temps en temps on essaye le produit en y plongeant une baguette, à laquelle la matière adhère ; lorsque l'opération touche à sa fin, le produit doit être solide, à cassure nette et brillante et de couleur bronzée.

Au bout de quelques heures (3 ou 5), la masse est homogène, liquide au-dessus de 100°, mais devient solide et dure après refroidissement.

On la verse encore très-chaude sur des plaques en fonte et, après solidification, on la détache et on la concasse.

Ce produit constitue l'ancienne fuchsine brute. Traité par l'eau bouillante, il fournit une dissolution qui, filtrée à travers du sable (auquel reste adhérente la matière résineuse), présente une couleur très-riche et très-belle. Par l'addition d'un léger excès de soude caustique ou carbonatée, on en précipite la matière colorante, tandis que la majeure partie de l'acide arsénique reste en solution, à l'état d'arséniate et d'arsénite de soude. Le précipité lavé avec un peu d'eau froide et redissous dans l'acide acétique, fournit une solution concentrée et d'une grande richesse tinctoriale.

Pendant très-longtemps on procédait ainsi, dans les teintureries et dans les fabriques d'indiennes, pour la prépara-

tion des bains de teinture. Aujourd'hui la fuchsine brute a été remplacée dans le commerce par le rouge purifié et cristallisé.

L'extraction par l'eau bouillante a été abandonnée et remplacée par un traitement à l'acide chlorhydrique ou à l'acide sulfurique.

On transforme ainsi les sels neutres de rosaniline qui sont peu solubles en sels acides assez facilement solubles et on diminue de beaucoup la longueur des épuisements.

La fuchsine brute, concassée, est introduite dans de grandes cuves avec deux fois son poids d'acide chlorhydrique quelquefois concentré, d'autres fois étendu d'une certaine quantité d'eau. On chauffe le tout à l'ébullition au moyen d'un jet de vapeur. Après deux ou trois heures on filtre sur de la laine, pour séparer les matières résineuses insolubles du biarséniate et du bichlorure de rosaniline solubles.

Le liquide filtré est saturé par du carbonate de soude. Il se forme un précipité de chlorhydrate de rosaniline et une solution d'arséniate de soude. L'arséniate de rosaniline qui peut rester au premier moment est rapidement converti en chlorhydrate moins soluble, par double décomposition opérée entre lui et le sel marin. La séparation du chlorhydrate colorant est encore favorisée par la présence dans la liqueur des sels alcalins neutres. Le dépôt, au lieu de se réunir au fond du vase, vient nager à la surface, entraîné qu'il est par l'effervescence carbonique. Il peut être enlevé avec une écumoire.

On introduit ensuite cette matière dans de grands vases en tôle renfermant de l'eau chauffée à l'ébullition au moyen de la vapeur.

La matière colorante se dissout en grande partie. La solution, séparée par filtration des impuretés, est abandonnée au refroidissement dans de grandes cuves en tôle. Elle y dépose des cristaux verts, à reflets métalliques, consistant principalement en chlorhydrate de rosaniline. Par des cristallisations

répétées qui ont pour effet d'éliminer une petite quantité de matière brunâtre, on parvient à obtenir ce sel à peu près chimiquement pur. Cette épuration paraît être facilitée en employant, comme dissolvant, de l'eau chargée d'une petite quantité de sel ammoniac.

En traitant le chlorhydrate de rosaniline par les alcalis caustiques, ou plus économiquement par un lait de chaux pure, bouillant, on obtient la rosaniline hydratée, qui est peu soluble dans l'eau froide. Celle-ci dissoute dans les acides acétique ou sulfurique étendus, etc., donne les acétate, sulfate et autres sels de rosaniline.

Dans ces différentes préparations, il reste souvent des eaux-mères plus ou moins chargées de rouge.

Si elles sont assez riches, on précipite la matière colorante par addition d'une suffisante quantité de sel marin, après avoir neutralisé au besoin.

Le dépôt peut rentrer dans le cours normal de la fabrication. Dans le cas contraire, on peut le faire servir à la préparation de laques carminées, en ajoutant, après exacte neutralisation, une solution fraîche de tannin.

Rien n'empêche d'opérer cette précipitation en présence d'alumine ou d'oxyde d'étain et de préparer ainsi des laques, moins riches à la vérité, mais aussi extrêmement économiques.

Ainsi, en dissolvant de l'alun dans une solution faible de rouge d'alumine, puis en décomposant l'alun par du carbonate de soude, sans rendre le liquide alcalin ; enfin en y versant le tannin, l'alumine en gelée ou le sous-sel d'alumine se précipite en mélange intime avec le tannate de rosaniline.

La solution alcaline, chargée de sel marin, d'arséniate et d'arsénite de soude provenant de la précipitation de la solution chlorhydrique de fuchsine brute, est ordinairement rejetée et s'écoule dans les ruisseaux et les rivières, au détriment de la salubrité publique.

Le docteur Habedanck a proposé le mode de purification suivant (1) pour la fuchsine brute :

Elle est concassée et additionnée d'une quantité de sel marin correspondant à l'acide arsénique employé. Le tout est mis en ébullition avec cinq fois son poids d'eau, pendant laquelle il se forme, par double échange et d'une manière très-nette, de l'arséniate et de l'arsénite de soude, ainsi que du chlorhydrate de rosaniline.

Celui-ci se sépare à peu près complétement par le refroidissement. Le reste de l'opération se continue comme il a été dit plus haut.

L'eau-mère évaporée à sec donne un résidu qui, calciné avec de l'azotate de soude, fournit de l'arséniate de soude susceptible d'être utilisé en pratique (toiles peintes, sel à bouser, verreries).

On trouve maintenant dans le commerce et à des prix très-abordables (40 francs le kilogramme) de la fuchsine cristallisée composée soit de chlorhydrate, soit de sulfate, soit d'acétate de rosaniline.

Voici le résumé du travail que MM. Depoully ont fait pour connaître le rendement en couleur rouge cristallisée obtenu par les différents procédés :

1°	Procédé Hofmann.....	2 p. 100
2°	— Verguin (Cl^4Sn).....	4 - 5
3°	— Gerber-Keller.....	15 - 16
4°	— Depoully et Lauth.....	11 - 12
5°	— à l'acide arsénique.....	20 - 22

Aujourd'hui que les procédés de préparation de l'aniline sont bien supérieurs à ceux employés en 1862 (date du travail de MM. Depoully), on obtient par l'acide arsénique jusqu'à 33 p. 100 du poids de l'aniline, en rouge cristallisé.

En utilisant les observations de M. Hofmann (voir plus

(1) *Dingler's Polytech. Journ*, t. CLXXI, p. 73.

loin, *Théorie de la génération du rouge*), d'après lesquelles la toluidine joue un rôle important dans la synthèse de la rosaniline, M. Coupier est arrivé dans son usine de Poissy à un rendement maximum de 35 à 38 p. 100 de cristaux d'une grande beauté. La matière colorante brute est de plus exempte de goudron et d'une purification très-facile. Il suffit à cet effet de préparer séparément de l'aniline et de la toluidine pures et de mélanger ces deux bases dans les proportions les plus convenables, indiquées par l'expérience (1).

PROCÉDÉS DIVERS.

La liste des corps susceptibles de donner du rouge avec l'aniline, n'est pas épuisée. Nommons encore les substances suivantes :

Sulfates stanneux et stannique, sulfates mercureux et mercurique, le nitrate d'argent, le nitrate ferrique, le nitrate d'urane, le chlorate de mercure, le bromate de mercure, l'iodate de mercure (2), l'iode, l'acide iodique (Lauth, Ch.)

Si l'on verse de l'aniline dans une solution d'acide iodique sirupeux, étendu de quatre ou cinq fois son volume d'eau, le mélange devient presque instantanément d'un violet très-foncé et très-pur. En chauffant ce mélange, la nuance passe peu à peu au rouge pur.

Si l'acide iodique est très-étendu, le liquide prend à froid, au bout de quelques heures, une belle teinte rouge, et les parois du vase se chargent d'un produit résinoïde d'un vert foncé. Ce rouge d'aniline ne change pas de nuance par les acides, et passe au jaune par les alcalis (3).

MM. John Dale et H. Caro ont fait breveter l'action du nitrate de plomb sur l'aniline ou son chlorhydrate (4). M. R.

(1) *Moniteur scientifique*, du docteur Quesneville, t. VII, p. 415, 1865.

(2) Additions au brevet de M. Renard. *Rapport* de MM. Persoz, Salvétat et de Luynes, p. 25.

(3) *Répertoire de chimie appliquée*, III, 274.

(4) Patent., n° 1307, 26 mai 1860.

Schmith (1) fait bouillir l'aniline avec du perchlorure d'antimoine; on chauffe à 180° l'acide antimonique, le peroxyde de bismuth, le bioxyde d'étain, les oxydes de fer, de mercure ou de cuivre avec du chlorhydrate ou du sulfate d'aniline sec. Il rentre ainsi évidemment par une voie peu détournée, dans des procédés cités plus haut.

M. Mêne (2) obtient du rouge en faisant passer du gaz nitreux dans l'aniline sèche, ou dissoute dans l'alcool : à froid l'aniline se colore en jaune brun; si alors on ajoute un acide (nitrique, sulfurique ou oxalique), il se développe une magnifique couleur rouge très-soluble, qui vire au jaune par une grande quantité d'eau. Le corps rouge ainsi obtenu cristallise très-nettement.

D'après M. Fol (3), l'aniline chauffée avec de l'indigo bleu donne aussi de la rosaniline. L'indigotine est réduite et transformée en indigo blanc.

M. Croslay (4) traite par l'acide azotique la disulfophényl-carbamide (formée par l'action du sulfure de carbone sur l'aniline) et obtient une magnifique couleur pourpre.

M. William de Glascow (5) ajoute à deux équivalents d'un sel d'aniline, de préférence de l'acétate qui peut renfermer de l'aniline libre, un équivalent de phosphate ou d'acétate de mercure et chauffe d'abord à 116° en remplaçant l'eau qui se dégage par de l'aniline, puis à 160° et enfin pendant 44 heures (!) à 182°.

M. Wilson (6) chauffe un mélange d'aniline et de tolui-

(1) Patent., n° 1945. 11 août 1860. *London Journ. of Arts*, avril 1861, 224. *Rapport* de M. Hofmann, 127. — E. Kopp, *Examen des matières colorantes dérivées du goudron*, Ire part., p. 81, 82. *Bulletins de la Société chimique de Paris*, nouv. série, II, 316.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LII, 311.

(3) *Répertoire de chimie appliquée*, t. IV, 181.

(4) *Répertoire de chimie appliquée*, t. V, 8, et *Chemisches technisches Repert.*, v. Jacobsen, 1862, p. 13.

(5) *London Journal of Arts*, nov. 1863, 238.

(6) *Deutsche Industriezeitung*, 1864, p. 158.

dine avec environ 5 p. 100 d'acide nitrique ou d'acide arsénique, ou d'acide iodique, etc., à 120° et ajoute, de temps à autre, du peroxyde de manganèse ou un autre suroxyde.

M. Blokly de Leeds (1) traite l'aniline par de l'eau régale à une température de 100°.

M. Watson chauffe l'aniline à 80° avec la moitié de son poids d'eau régale. On obtient un mélange de couleurs rouges, bleues, violettes et brunes. On extrait le rouge par l'eau. Le résidu est traité par l'alcool pour dissoudre le bleu, qu'on précipite par la benzine.

Toutes ces méthodes ou soi-disant découvertes n'offrent pas beaucoup d'intérêt. La plupart rentrent dans les procédés primitifs et nous n'en avons parlé que pour être complets et montrer dans quelle variété de conditions le rouge peut être formé.

En traitant par un acide, l'acide chlorhydrique par exemple, un mélange d'aniline et d'acide pyroligneux brut, on obtient une matière d'un très-beau rouge, qui rappelle par ses caractères la fuchsine (H. Koechlin) (2).

M. Stenhouse, dans un travail sur le furfurol et ses dérivés, avait indiqué comme une réaction très-sensible de ce corps, la belle coloration rouge qu'il prend en contact avec l'aniline. M. J. Persoz (3) a étudié cette réaction. On ajoute à une solution froide d'acétate d'aniline, une solution aqueuse de furfurol brut, telle qu'on l'obtient en distillant un mélange de son et d'acide sulfurique étendu. Aussitôt la liqueur devient rouge, et à chaque addition on voit se produire à la surface un trouble blanc qui disparaît par l'agitation ; le mélange étant abandonné à lui-même, il se forme contre les parois du vase un dépôt d'une masse poisseuse à reflets verts de cantharides.

(1) *Polytechnisches Centralblatt*, 1863, p. 703.
(2) *Répertoire de chimie appliquée*, t. I, 404.
(3) *Répertoire de chimie appliquée*, t. II, 220.

Toute l'aniline est presque transformée en matière colorante. Celle-ci est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'esprit de bois et l'acide acétique. Elle est décolorée par l'ammoniaque et reprend sa teinte par l'acide acétique. Elle est soluble dans l'acide sulfurique concentré, l'eau la reprécipite en flocons rouges. Les nuances pures et vives qu'elle donne sur soie et laine, n'ont aucune stabilité et disparaissent en quelques heures. Ce rouge n'est donc pas le même que celui dont nous nous sommes occupés jusqu'à présent.

COMPOSITION DES ROUGES D'ANILINE ET THÉORIE DE LEUR FORMATION.

Les nombreux travaux faits antérieurement à celui de Hofmann, dans le but de rechercher la nature et la composition des rouges d'aniline, n'avaient abouti qu'à une grande confusion. Les uns plaidaient en faveur de l'identité du rouge, quel que soit le procédé employé pour le préparer; les autres donnaient d'excellentes raisons pour prouver le contraire. Cependant tout n'est pas à mettre de côté, bien loin de là, dans les recherches faites par d'habiles et éminents chimistes, on consultera avec fruit les publications dont nous avons donné les titres (page 464), bien qu'elles ne puissent trouver place dans cet ouvrage.

Hofmann lui-même attribue le succès de ses expériences à la grande abondance de matière colorante pure dont il disposait, grâce aux soins d'un habile fabricant de ses amis, M. Nicholson, tandis que ses prédécesseurs avaient manipulé des produits en pâte, encore très-impurs, et en proportions relativement trop restreintes.

Nous ne pouvons mieux faire, pour donner au lecteur une idée exacte des résultats obtenus par l'illustre chimiste de Londres, que de reproduire textuellement le résumé de son

travail publié dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* (1).

« La base du rouge d'aniline et ses principaux composés salins, paraissent avoir été obtenus pour la première fois à l'état de pureté par M. Edw. Chambers-Nicholson. Il désigne la base pure de la matière colorante sous le nom de roséine, qui est parfaitement approprié, puisque cette substance, qui fournit des solutions d'un si beau rose, est absolument blanche à l'état solide. Toutefois, comme le corps dont il s'agit paraît être le prototype de toute une série de pareils composés, qu'on peut obtenir par l'application de méthodes semblables aux homologues et probablement aux analogues de l'aniline, il sera utile de rappeler l'origine de cette substance par son nom même. Je propose donc le nom de *rosaniline* pour la nouvelle base.

ROSANILINE.

La matière première qui se prête admirablement à l'extraction de cette base est l'acétate, qui s'emploie généralement en teinture, acétate que M. Nicholson prépare à l'état de pureté parfaite (1862).

La solution bouillante de ce sel étant décomposée par un grand excès d'ammoniaque fournit un précipité cristallin d'une couleur rougeâtre qui constitue la base à l'état d'assez grande pureté.

Le liquide incolore, séparé par filtration du précipité, dépose par le refroidissement, des aiguilles et tablettes cristallines, parfaitement blanches. C'est la rosaniline pure. Malheureusement, la solubilité de la base, dans l'ammoniaque, ou même dans l'eau bouillante est extrêmement faible, de manière qu'on n'obtient qu'une très-petite quan-

(1) *Premier mémoire* de Hofmann sur *les matières colorantes dérivées de l'aniline*, in *Comptes rendus de l'Académie*, LIV, p. 429.

tité du composé, dans la condition absolument incolore. La rosaniline est un peu plus soluble dans l'alcool, le liquide possède une couleur rouge foncée; elle est insoluble dans l'éther. Exposée à l'action de l'air atmosphérique, la base devient rapidement rose et finit par prendre une teinte rouge foncée. Pendant ce changement de couleur, on n'observe pas de variation sensible de poids. A la température de 100 degrés, la rosaniline perd rapidement une faible quantité d'eau d'interposition, on peut ensuite chauffer à 130° sans qu'elle change de poids, à une température plus élevée, la rosaniline se décompose en dégageant un liquide huileux formé principalement d'aniline et en laissant une masse charbonneuse comme résidu.

La combustion de la rosaniline a conduit à la formule

$$C^{20}H^{19}Az^{3},H^{2}O$$

qui a été corroborée par l'examen de nombreux sels et dérivés bien caractérisés.

La rosaniline est une base puissante, bien définie, qui forme plusieurs séries de sels, presque tous remarquables par leur facilité de cristallisation. Les proportions dans lesquelles cette substance s'unit aux acides, lui assignent les caractères d'une triamine triacide. Comme plusieurs autres triamines, elle paraît être capable de produire trois classes de sels, savoir :

$$C^{20}H^{19}Az^{3}ClH. \quad — \quad C^{20}H^{19}Az^{3},2ClH. \quad — \quad C^{20}H^{19}Az^{3},3ClH$$

Cependant, jusqu'à présent on n'a réussi à former que les représentants de la première et de la troisième classe. Les prédilections de la rosaniline sont essentiellement monacides.

Les sels à une molécule d'acide sont des composés extrêmement stables; ils présentent la plupart, à la lumière réfléchie, l'aspect vert métallique des ailes de cantharide. Vus par transmission, les cristaux sont rouges, devenant

opaques lorsqu'ils acquièrent certaines dimensions. Leurs solutions dans l'eau et l'alcool possèdent la magnifique couleur cramoisie qui a fait la renommée de cette matière. Les sels à *trois* molécules d'acide sont, au contraire, d'un brun jaunâtre, à l'état solide comme en solution. Ils sont beaucoup plus solubles dans l'eau et l'alcool que les sels monacides. Les deux classes de sels cristallisent aisément, surtout les composés monacides. »

M. Hofmann a particulièrement étudié : 1° les deux chlorhydrates. Le monochlorhydrate, $C^{20}H^{19}Az^{3}Cl$, a été préparé par l'action de l'acide chlorhydrique ou du chlorhydrate d'ammoniaque sur la rosaniline. Il est difficilement soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Il se dépose de sa solution aqueuse bouillante, en tablettes rhombiques bien définies, souvent réunies sous forme étoilée.

A 130 degrés il est complétement privé d'eau ; il est très-hygroscopique. L'hydrochlorate monacide se dissout plus facilement dans l'acide chlorhydrique de concentration moyenne que dans l'eau pure. Cette solution, chauffée doucement, étant mélangée avec de l'acide hydrochlorique fumant, très-concentré, se solidifie par le refroidissement en une masse cristalline, formée de très-belles aiguilles entrelacées d'un rouge brunâtre. Lavés à l'acide chlorhydrique et séchés dans le vide sur de la chaux, ces cristaux correspondent à la formule $C^{20}H^{19}Az^{33}ClH$. L'eau les décompose en acide chlorhydrique et en monochlorhydrate. A 100° l'acide en excès se dégage aussi peu à peu et le sel devient successivement bleu et vert-scarabée.

2° Le sulfate :

$$SO^{4}\left\{\begin{array}{l} HC^{20}H^{19}Az^{3} \\ H.C^{20}H^{19}Az^{3} \end{array}\right.$$

se prépare par la combinaison directe de l'acide et de la rosaniline. Il est difficilement soluble dans l'eau, plus soluble

dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Le sulfate acide cristallise difficilement;

3° L'oxalate :

$$\left.\begin{array}{r}C^{20}H^{19}Az^{3}H\\C^{20}H^{19}Az^{3}.H\end{array}\right\}C^{2}O^{4}.H^{2}O \text{ (séché à 100°)}$$

se prépare directement. Les propriétés sont à peu près celles du sulfate;

4° L'acétate :

$$\left.\begin{array}{r}C^{2}H^{3}O\\C^{20}H^{19}Az^{3}.H\end{array}\right\}O.$$

C'est le plus beau de la série, et un des sels les plus solubles dans l'eau et l'alcool. M. Nicholson en a exposé de splendides cristaux disposés en couronne;

5° Le formiate :

$$\left.\begin{array}{r}CHO\\C^{20}H^{19}Az^{3}.H\end{array}\right\}O$$

semblable à l'acétate;

6° Le bromhydrate :

$$C^{20}H^{19}Az^{3}.BrH.$$

Il ressemble beaucoup au chlorhydrate, mais est moins soluble dans l'eau.

7° Les deux chloro-platinates :

$$C^{20}H^{19}Az^{3}.HClPtCl^{2} \quad \text{et} \quad C^{20}H^{19}Az^{3}.3(ClH.PtCl^{2})$$

incristallisables et difficiles à purifier.

8° Le chromate, précipité rouge-brique, obtenu en ajoutant du bichromate de potassium à une solution d'acétate de rosaniline;

9° Le picrate, sel peu soluble dans l'eau, cristallisant en belles aiguilles rougeâtres;

10° Le nitrate. Il se prépare facilement en dissolvant la

rosaniline dans l'acide nitrique étendu et bouillant. Il cristallise par refroidissement en petits cristaux, ayant l'apparence des autres sels de rosaniline.

M. E. Kopp a décrit le tannate de rosaniline (1), c'est un des sels de rosaniline les moins solubles. Il est soluble dans l'alcool, l'esprit de bois et l'acide acétique. A l'état sec, il conserve la couleur rouge carmin du précipité humide, sans prendre de reflet vert-scarabée. On l'obtient par l'action d'une solution de tannin ou d'une décoction de noix de galles sur un sel de rosaniline. Si les liqueurs sont fraîches et étendues et si l'on évite l'emploi d'un excès de tannin, le précipité est floconneux, divisé et d'un rouge carmin magnifique. Avec un excès d'acide tannique, la liqueur reste colorée en rouge, ce qui semble indiquer la production de tannates acides.

Le tannate de rosaniline offre une grande importance industrielle tant parce qu'il est souvent formé et fixé sur tissus, que parce qu'en raison de son insolubilité il peut servir à l'extraction de la rosaniline contenue dans des eaux mères étendues. On obtient ainsi de très-belles laques carminées. Une des réactions les plus curieuses de ce composé est celle qu'il offre avec l'esprit de bois brut, sous l'influence d'une très-petite quantité d'acides minéraux (chlorhydrique, sulfurique). En broyant le tannate avec 3 ou 4 fois son poids d'esprit de bois, on obtient une liqueur épaisse rouge intense, en ajoutant ensuite $\frac{1}{20}$ d'alcool saturé d'acide chlorhydrique, on voit la nuance passer successivement au violet et enfin au bleu; on peut arrêter la transformation à un moment donné, en acidifiant d'avance l'esprit de bois et en l'incorporant peu à peu à la laque, puis en broyant jusqu'à ce que le mélange soit redevenu sec. On obtient ainsi des violets plus ou moins rougeâtres ou bleuâtres. Ces violets d'un ordre tout particulier sont à peu près insolubles dans l'eau. En incorporant à la couleur sèche de l'alcool, puis de l'eau contenant un peu de carbonate de soude, on l'obtient sous forme de pâte.

(1) *Répertoire de chimie appliquée*, t. IV, 257.

M. Hofmann a reconnu (1) que ni l'aniline formée par la distillation de l'indigo avec la potasse, ni celle obtenue avec la benzine pure résultant de la décomposition de l'acide benzoïque, toutes deux bouillant à 182°, n'étaient susceptibles de donner du rouge avec les agents colorants ordinairement employés (bichlorure de mercure, tétrachlorure d'étain, nitrate de mercure, acide arsénique). Il en est de même pour l'aniline très-pure bouillant à 182°, dérivée de la benzine pure du goudron de houille.

L'aniline qui est propre à la fabrication du rouge contient toujours de la toluidine.

D'un autre côté, la toluidine pure ne donne seule aucune trace de matière colorante, mais vient-on à mélanger les deux alcalis, on obtient immédiatement de la rosaniline.

D'après ces résultats remarquables déjà entrevus par les praticiens avant les belles expériences de Hofmann, l'aniline et la toluidine concourent simultanément à la formation du rouge. La synthèse de la rosaniline peut alors se formuler par l'équation

$$\underbrace{2(C^7H^9Az)}_{\text{Toluidine.}} + \underbrace{C^6H^7Az}_{\text{Aniline.}} + O^3 = H^6O^3 + \underbrace{C^{20}H^{19}Az^3}_{\text{Rosaniline.}}$$

Cette manière de représenter le phénomène s'accorde assez bien avec les faits pratiques et théoriques et n'est contredite par aucune expérience; elle demande néanmoins de nouvelles recherches pour être définitivement admise. Ainsi *deux* molécules de toluidine et *une* molécule d'aniline se soudent, se condensent, en perdant chacune deux atomes d'hydrogène, soit par oxydation, soit de toute autre façon, pour former une molécule de rosaniline (2).

(1) Hofmann, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LVI, 1033 et 1062.

(2) M. Bolley, *Schweitz. polyt. Zeitschr.* 1863, t. VIII, a constaté qu'une partie de l'acide arsénique était réduit à l'état d'acide arsénieux, dans la proportion d'à peu près 30 p. 130.

Il ne faut pas perdre de vue dans ces discussions théoriques que la rosaniline n'est pas le seul terme de la réaction, puisqu'elle ne forme dans les cas les plus avantageux et avec les meilleurs dosages que 38 pour 100 du poids des alcalis employés. Il y a des produits secondaires dont l'étude demande à être faite; alors seulement on pourra poser une équation certaine (1).

Il est aussi possible que l'aniline pure devienne susceptible d'engendrer des couleurs en se condensant, lorsqu'on aura trouvé les conditions convenables à la réussite de l'expérience.

Dans la fabrication du rouge on préfère les anilines dont le point d'ébullition varie entre 185° et 210°. On essaie des mélanges de diverses provenances et de points d'ébullition assez différents, en variant les dosages, jusqu'à ce que l'on soit arrivé au plus favorable pour le rendement (2).

M. Hugo Schiff (*Comptes rendus de l'Académie*, t. LVI, p. 271 et 545) ne fait pas intervenir la toluidine dans la génération de la rosaniline.

Il représente la formation de cette base colorante par l'équation

$$5Cl^4Sn + 20(C^6H^7Az) = 3(C^{20}H^{19}Az^3) + 6(C^6H^7AzClH) \ldots\ldots + ClAzH^4 + 5SnCl^2) + 4C^6H^7Az.$$

M. Hofmann trouve cette manière de voir tout à fait inadmissible et a confirmé à ce sujet ses premières observations sur la non-production du rouge avec l'aniline pure ou la toluidine pure.

(1) D'après M. Bolley, *loc. cit.*, il se dégage de l'ammoniaque dans la fabrication de la fuchsine, et le résidu de la fuchsine brute insoluble dans l'acide chlorhydrique, se compose principalement d'une matière violette soluble dans l'alcool et l'acide sulfurique concentré, et ne donnant que des teintes sales à la soie. M. Kopp y signale encore une matière rouge de sang, moins soluble dans l'eau et les acides que la rosaniline. Enfin M. Hofmann en a retiré une matière jaune, la chrysaniline (voir plus loin).

(2) E. Kopp, *Bulletin de la Société chimique*, nouv. série I, 207; 1864.

Quant à l'ammoniaque qui prend naissance en même temps que le rouge, elle n'apparaît que dans une autre phase de la réaction et se rélie surtout à la production simultanée du bleu d'aniline.

M. Coupier vient de publier dans le *Moniteur scientifique*, t. VII, p. 762, août 1865, des faits qui ne s'accordent pas avec l'opinion si nettement formulée par Hofmann. Cet habile industriel dit avoir obtenu avec de la toluidine à 95 pour 100 de pureté des rendements en rouge cristallisable de 45 à 50 pour 100, et ces chiffres ne doivent pas être considérés comme le maximum possible. En introduisant de l'aniline dans la toluidine les rendements s'amoindrissent graduellement et proportionnellement à la quantité d'aniline ajoutée, et comme résultat final avec de l'aniline pure mélangée de 5 pour 100 de toluidine on n'obtient que 4 pour 100 de rouge.

En conséquence de ces résultats, M. Coupier envisage la toluidine comme le seul générateur du rouge, industriellement parlant.

La toluidine pure mise en contact avec l'acide arsénique ne peut pas sans s'altérer supporter la même température que l'aniline dans les mêmes conditions.

Dans la plupart des procédés de fabrication du rouge, il se forme comme produits secondaires des matières colorantes violettes et bleues signalées par MM. Béchamp, Schneider et Jacquelain. L'histoire chimique de ces substances est à peu près inconnue et leurs applications sont nulles. Il est probable qu'elles se relient en partie à l'action ultérieure que peut exercer l'aniline sur le rouge. (Voir dérivés par substitution de la rosaniline.)

On vend sous le nom de *Dahlia impérial*, un violet soluble dans l'eau chaude, qui se distingue par la richesse, l'éclat et la pureté incomparables de sa nuance.

Son mode de formation est encore inconnu. Il paraît être

un produit secondaire de la préparation du rouge d'aniline, et ne s'obtient qu'en petite quantité.

M. Nicholson est parvenu à extraire du produit brut de la fabrication du rouge, une matière colorante jaune très-riche et brillante, connue sous le nom de chrysaniline.

RÉACTIONS OFFERTES PAR LES SOLUTIONS DE SELS DE ROSANILINE

(d'après MM. Persoz, Salvétat et de Luynes).

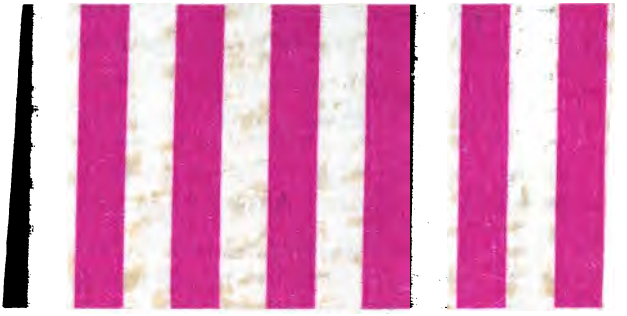
Les alcalis caustiques et les carbonates alcalins en opèrent la décoloration soit à froid, soit à chaud, mais sans détruire la couleur, car celle-ci reparaît à volonté, moyennant l'intervention d'une quantité convenable d'acide. (Il est facile de comprendre cette réaction, d'après les faits énoncés plus haut.)

Les chlorures platinique et aurique donnent des précipités pourpre foncé. Le sulfocyanure de potassium également. Le protochlorure d'étain les décolore à froid; à chaud il leur donne une couleur rosée lie de vin. Si à ce moment on ajoute de l'acétate de soude, on obtient un précipité rosé (laque). Après addition de caméléon minéral les liqueurs ne teignent plus qu'en jaune.

L'hyposulfite de soude fait virer la nuance rouge-cerise à une nuance violacée. Le chlore bleuit, puis décolore. Le chlorure de chaux décolore et détruit la matière colorante surtout à chaux. L'acide sulfureux décolore, mais l'intervention d'un agent oxydant, employé avec précaution, permet la restitution de la couleur.

La fuchsine se dissout dans l'ammoniaque; elle se dissout dans l'acide sulfurique avec une couleur jaune.

27. Échantillon de fuchsine sur coton.



28. Échantillon de soie teinte en fuchsine.

CHRYSANILINE (1).

La préparation de la chrysaniline est extrêmement simple. Le résidu d'où la rosaniline a été extraite est soumis pendant quelque temps à un courant de vapeur, qui provoque la dissolution d'une certaine quantité de chrysaniline. Celle-ci est précipitée par l'addition d'acide nitrique, sous forme de nitrate très-peu soluble. La composition de la chrysaniline est représentée par la formule $C^{20}H^{17}Az^{3}$. Elle ne diffère donc de la rosaniline que par 2 atomes d'hydrogène en moins. Le

(1) Hofmann, *Comptes rendus de l'Académie*, LV, p. 817.

nitrate est presque insoluble dans l'eau. L'acétate et l'hydrochlorate sont plus solubles. La chrysaniline ainsi que ses sels teignent la laine et la soie en très-beau jaune d'or.

DÉRIVÉS DE LA ROSANILINE.

La rosaniline une fois constituée, voyons comment elle se comporte sous l'influence des agents physiques et chimiques.

Action de la chaleur. — Soumise à la distillation sèche, la rosaniline se décompose en dégageant de l'ammoniaque et un produit huileux formé surtout d'aniline (1).

Agents oxydants. — Les agents oxydants détruisent la rosaniline et lui font perdre ses propriétés tinctoriales.

Aucun travail sérieux n'a encore été tenté pour étudier les dérivés par oxydation de la rosaniline.

Hofmann dit avoir obtenu une poudre brune amorphe, par l'ébullition de la rosaniline avec des composés riches en oxygène.

Agents réducteurs. — La rosaniline est très-sensible aux influences réductrices.

Une solution de chlorhydrate de rosaniline laissée en contact avec du zinc métallique est bientôt décolorée. Le liquide renferme alors le chlorhydrate d'une nouvelle base incolore, aussi bien en liberté qu'en combinaison.

L'hydrogène sulfuré ou le sulfhydrate d'ammoniaque conduisent au même résultat. M. Hoffmann a donné à ce dérivé le nom de *leucaniline.*

La séparation du nouveau composé est longue et pénible. M. Hofmann préfère le préparer par le sulfure d'ammonium. Un sel de rosaniline, étant en digestion pendant quelque temps avec du sulfure d'ammonium, fournit une masse fondue qui se solidifie par refroidissement en une matière cas-

(1) Hofmann, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LVIII, p. 1131.

sante à peine cristalline. La masse jaune résineuse composée presque entièrement de leucaniline est lavée à l'eau et dissoute dans l'acide chlorhydrique dilué. En ajoutant de l'acide concentré on obtient un précipité cristallin jaune. Cette opération répétée plusieurs fois donne le chlorhydrate pur et blanc très-soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther et l'acide chlorhydrique concentré.

L'ammoniaque précipite la base de sa solution chlorhydrique, sous forme d'une poudre blanche. Son meilleur dissolvant est une solution de son chlorure, elle s'en sépare par refroidissement en aiguilles entrelacées.

La leucaniline est insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. Chauffée, elle devient rouge, et à 100° elle fond en un liquide rouge.

Sa composition correspond à la formule $C^{20}H^{21}Az^{3}$.

Ainsi donc la rosaniline et la leucaniline présentent entre elles les mêmes rapports de composition que l'indigo bleu et l'indigo blanc ; elles ne diffèrent que par la proportion d'hydrogène que renferme leur molécule.

Le zinc très-divisé ou en poussière, tel qu'on l'obtient dans les usines métallurgiques, constitue un si bon réducteur des sels de rosaniline, qu'il peut être utilisé avec avantage pour enlevages ou réserves sur rouge. (Durand.)

Le cyanure de potassium réduit également le rouge d'aniline. La leucaniline est facilement retransformée en rosaniline par les agents oxydants. En chauffant avec précaution la solution incolore du chlorure avec du peroxyde de baryum, du perchlorure de fer et surtout du chromate de potassium, la liqueur prend rapidement la belle couleur cramoisie des sels de rosaniline.

Par l'action de l'acide phosphoreux sur la rosaniline, M. Ch. Lauth obtient une base jaune devenant rapidement rouge à l'air. L'étude de ce composé l'occupe en ce moment.

M. Fayolle a pris un brevet (1) pour la préparation d'une matière colorante jaune dérivée de la fuchsine.

Il l'obtient en soumettant un sel de rosaniline à l'action d'un mélange de copeaux de fer ou de zinc et d'acide chlorhydrique (on utilise les résidus de fuchsine et surtout les fuchsines impures). La masse est reprise par l'eau bouillante et le liquide est précipité par le sel marin.

D'après son mode de production ce corps doit être de la leucaniline impure ou plutôt son chlorhydrate, mélangé à plus ou moins de rouge ou de matière jaune.

Faut-il ranger parmi les dérivés par réduction les matières colorantes bleues et vertes que MM. Lauth et Usèbe obtiennent par l'action de l'aldéhyde sur la rosaniline? ou bien le phénomène chimique est-il d'un autre ordre? D'après de récentes expériences de M. Hugo Schiff, les aldéhydes agissent sur la rosaniline avec élimination d'eau, l'hydrogène typique étant remplacé par les résidus diatomiques des aldéhydes. C^2H^4O (aldéhyde ordinaire) donne commerésidu C^2H^4 (aldéhydène) isomère de l'hydrogène bicarboné ou éthylène.

On peut opérer directement sur les sels de rosaniline et notamment l'acétate.

L'aldéhyde œnanthique agit déjà à la température ordinaire pour donner

$$Az^6 \left\{ \begin{array}{l} 2(C^{20}H^{16}) \\ 3(C^7H^{14}) \end{array} \right.$$

triœnanthylidène dirosaniline, formée d'après l'équation

$$2Az^3 \left\{ \begin{array}{l} C^{20}H^{16} \\ \quad H^3 \end{array} \right. + 3C^7H^{14}O = 3H^2O + Az^6 \left\{ \begin{array}{l} 2(C^{20}H^{14}) \\ 3C^7H^{14} \end{array} \right.$$

Malgré ces recherches, la composition des couleurs dérivées de la rosaniline sous l'influence de l'aldéhyde éthylique est encore indéterminée. Quoi qu'il en soit, leur histoire trouve

(1) N° 65070, 15 novembre 1864.

aussi bien sa place ici qu'ailleurs. M. Lauth (1) dissout le rouge d'aniline dans l'acide sulfurique et ajoute une petite quantité d'aldéhyde pure (2). Après quelques heures de contact il précipite en neutralisant par de la soude, non plus du rouge, mais un bleu d'une grande pureté. Si l'action est moins prolongée, le précipité est violet.

Cette propriété de l'aldéhyde est partagée par d'autres hydrures, tels qu'hydrure de valéryle, de benzoïle, et par beaucoup d'essences naturelles. La transformation se fait à froid.

Ce bleu est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acide acétique, la glycérine, et se dépose de ces solutions sous forme de paillettes bronzées d'un grand éclat. Les acides le dissolvent en jaune, les alcalis le reprécipitent de ces solutions. Il est insoluble dans une eau chargée d'un sel alcalin. A 200° il se décompose. Il teint la soie, la laine et le coton à la manière des autres couleurs d'aniline. Les nuances sont très-pures, mais elles manquent complétement de solidité à l'air. M. Willm, qui a analysé le bleu, a trouvé :

Carbone	75,88
Hydrogène	6,44
Azote	7,31
Oxygène	16,37

VERT DE ROSANILINE (3).

Rien n'est connu encore sur la composition et la constitution de cette belle couleur dérivée de la rosaniline, si ce n'est son mode de production.

Voici comment on opère :

150 grammes de rouge cristallisé sont dissous à froid

(1) *Répertoire de chimie appliquée*, t. III, p. 273.

(2) 20 grammes de rouge, 280 centigrammes d'acide chlorhydrique du commerce, étendre de son volume d'eau et de 100 centigrammes d'aldéhyde brute.

(3) *Moniteur scientifique*, de M. le docteur Quesneville, 1864, p. 361 et 435.

dans 450 grammes d'un mélange de 3 parties d'acide sulfurique et 1 partie d'eau, puis on ajoute en remuant 225 grammes d'aldéhyde préparée au bichromate de potasse.

On chauffe au bain-marie et on abandonne la liqueur à elle-même pendant 10 à 12 heures. Lorsqu'une goutte projetée dans de l'eau acidulée donne une teinte bleue verdâtre, on arrête l'opération. Le liquide est versé dans 30 litres d'eau bouillante et on ajoute de suite 450 grammes d'hyposulfite de soude dissous dans le moins possible d'eau chaude. On fait bouillir à la vapeur pendant quelques minutes. Tout le vert reste en dissolution et peut être précipité en pâte par l'addition de sels alcalins, et notamment par l'acétate de soude. En opérant en grand, il faut des vases en grès, en fer émaillé ou en plomb.

Le vert d'aniline en pâte du commerce est du tannate de la base verte formée dans les circonstances précédentes. La base séparée par l'ammoniaque, est par elle-même très-peu soluble dans l'eau, d'une couleur gris-verdâtre rappelant celle de l'hydrate de chrome. Elle se dissout en vert dans les acides.

29. Échantillon de soie teinte en vert de rosaniline.

Ces solutions sont extrêmement instables et ne peuvent être concentrées, même à la température ordinaire et dans le vide, sans s'altérer graduellement et perdre leur teinte.

Les verts sont solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther, la benzine.

MATIÈRES COLORANTES BLEUES ET VIOLETTES, DÉRIVÉES DE LA ROSANILINE PAR SUBSTITUTION.

La rosaniline, de même que l'aniline et l'ammoniaque auxquelles elle se rattache par sa constitution, se prête très-bien aux phénomènes de substitution et engendre ainsi de nouvelles couleurs, tout aussi remarquables qu'elle par leur richesse, leur beauté et l'importance de leurs applications. Si nous envisageons, en effet, la rosaniline comme une triamine renfermant les radicaux phénylène et toluylène,

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4{}_{\prime\prime} \\ 2(C^7H^5{}_{\prime\prime}) \\ H^3 \end{matrix}\right\} Az^3$$

nous voyons qu'il reste trois atomes d'hydrogène de disponibles, appartenant au type ammoniaque et qui doivent être susceptibles d'être remplacés par divers radicaux, tels que radicaux d'alcools et radicaux d'acides.

BLEUS ET VIOLETS DE ROSANILINE.

La réaction la plus intéressante, dans cette espèce, est celle qui engendre le bleu et les violets de rosaniline.

La découverte de ces importantes couleurs est due à MM. Girard et de Laire (1). Elles prennent naissance par l'action de l'aniline sur un sel quelconque de rosaniline, à une température voisine du point d'ébullition de l'aniline.

Il n'est pas même nécessaire que la rosaniline soit formée d'avance. Il suffit de chauffer un excès d'aniline avec les corps capables de la transformer partiellement en rosaniline. C'est ainsi que MM. Persoz, de Luynes et Salvétat prépa-

(1) Brevet du 2 janvier 1861.

raient leur bleu, dit de Paris, par un mélange de 16 parties d'aniline et de 9 parties de tétrachlorure d'étain, maintenu pendant trente heures à 180°. On voit facilement, ce que du reste les auteurs eux-mêmes ont reconnu, que nous n'avons là qu'une variante du procédé de M. Girard ; car il doit se produire d'abord de la fuchsine, qui par une action ultérieure se change en bleu, sous l'influence d'un excès d'aniline (1).

La génération du bleu et du violet de rosaniline, sous l'influence de l'aniline, est le résultat d'une substitution du radical phényle à une partie de l'hydrogène de la base colorante (rosaniline). Comme il est facile de le constater, il se dégage beaucoup d'ammoniaque.

M. A. W. Hofmann (2) a démontré que le bleu, qui représente le terme ultime de la réaction, n'est autre chose que de la triphénylrosaniline ou un de ses sels, formée d'après l'équation :

$$C^{20}H^{19}Az^3 + 3(C^6H^5,H^3Az) = C^{20}H^{16}(C^6H^5)^3Az^3 + 3AzH^3$$

Quant au violet, qui prend naissance comme produit intermédiaire, les uns le considèrent comme un simple mélange de rouge et de bleu, les autres comme un composé *sui generis*.

Cette dernière opinion paraît la plus fondée, et voici pourquoi : Lorsqu'on chauffe, pendant quatre à cinq heures, le mélange en proportion convenable d'aniline et de sel de rosaniline (chlorhydrate, acétate), à 165 ou 180°, on obtient une masse violette. Celle-ci, épuisée par l'acide chlorhydrique dilué (1 partie acide chlorhydrique du commerce et 10 à 15 parties eau) et bouillant, fournit du violet soluble dans l'alcool et l'acide acétique. Il est évident que l'on doit enlever par le traitement acide, nons-eulement l'excès d'aniline, mais encore la rosaniline non modifiée.

Ce violet fournit du bleu par deux voies distinctes : 1° par

(1) *Répertoire de chimie appliquée*, t. III, p. 131 et 170.
(2) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LVII, p. 25, 1863.

l'action prolongée de l'aniline, à 170° ; 2° par l'ébullition, avec de l'acide chlorhydrique, moyennement concentré (1 partie acide chlorhydrique, 5 parties eau).

En admettant comme probable que le violet est un terme de substitution phénylique moins avancé que le bleu, par exemple de la rosaniline diphénylique $C^{20}H^{17}(C^6H^5)^2Az^3$ ou un sel de cette base, les phénomènes précédents s'expliquent aisément. En effet, l'aniline agit sur lui, pour donner le bleu, comme le montre l'équation suivante :

$$C^{20}H^{17}(C^6H^5)^2Az^3 + C^6H^5,H^2Az = \underbrace{C^{20}H^{16}(C^6H^5)^3Az^3}_{\text{Bleu d'aniline.}} + AzH^3.$$

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant le dédouble en rosaniline et en rosaniline triphénylique :

$$3(C^{20}H^{17}(C^6H^5)^2Az^3) = 2(C^{20}H^{16}(C^6H^5)^3Az^3) + C^{20}H^{19}Az^3.$$

On conçoit aussi facilement que le violet peut être mélangé de plus ou moins de bleu, suivant les conditions de l'opération, et constitue ainsi les diverses variétés commerciales (violet rougeâtre, violet, violet bleu).

La base du bleu est incolore, comme la rosaniline elle-même ; ses sels sont colorés.

Le chlorhydrate, $C^{20}H^{16}(CH^5)^3Az^3ClH$ est une poudre faiblement cristalline, d'un brun bleuâtre, à la température ordinaire et brune à 100°. Il est insoluble dans l'eau et l'éther, l'alcool bouillant en dissout de petites quantités en se colorant en bleu.

Pour préparer la base on dissout le chlorhydrate dans l'alcool ammoniacal, et on ajoute de l'eau. Il se forme un précipité blanc, léger, qui acquiert une nuance bleuâtre pendant le lavage et la dessiccation. Cette matière brunit quand elle est chauffée à 100°. Elle fond légèrement à cette température sans changer de poids ; elle se dissout dans l'alcool et dans l'éther et se sépare de ces liquides à l'état amorphe,

même par l'évaporation spontanée. Sa composition est représentée par la formule :

$$C^{20}H^{16}(C^6H^5)^3Az^3,H^2O.$$

Les divers sels de cette base ressemblent beaucoup au chlorhydrate.

Quand on distille le bleu d'aniline (1), on obtient un liquide brun, visqueux, bouillant de 270 à 320°. Le liquide jaune passant de 280 à 300°, se solidifie par l'addition d'acide chlorhydrique. Le chlorure obtenu, purifié par des cristallisations dans l'éther, puis traité par l'ammoniaque, fournit une base solide, fusible à 45°, d'une saveur aromatique et brûlante, d'une odeur de fleurs. Le nouveau corps est représenté, dans sa composition, par la formule $C^{12}H^{11}Az$, et peut être considéré comme de la diphénylamine :

$$\left.\begin{array}{r} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ H \end{array}\right\} Az$$

La diphénylamine devient immédiatement d'un beau bleu sous l'influence de l'acide nitrique et d'autres agents oxydants; avec le brome elle donne un précipité jaune cristallin, soluble dans l'alcool bouillant :

$$\left.\begin{array}{r} C^6H^3Br^2 \\ C^6H^3Br^2 \\ H \end{array}\right\} Az$$

Avec le chlorure de benzoïle elle fournit un corps cristallisant en belles aiguilles blanches :

$$\left.\begin{array}{r} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ C^7H^5O \end{array}\right\} Az$$

(1) *Comptes rendus*, t. LVIII, p. 1131 ; 1863.

La diphénylbenzoïlamine, traitée par l'acide nitrique, se change en un produit jaune dont la composition est représentée par la formule :

$$\left.\begin{array}{r} C^6H^5 \\ C^6H^4(AzO^2) \\ C^7H^5O \end{array}\right\} Az$$

Avec l'acide nitrique on obtient le corps :

$$\left.\begin{array}{r} C^6H^4(AzO^2) \\ C^6H^4(AzO^2) \\ C^7H^5O \end{array}\right\} Az$$

qui se dissout dans la soude alcoolique avec une magnifique coloration cramoisie. L'addition de l'eau au liquide bouillant en précipite de la dinitro-phénylamine :

$$\left.\begin{array}{r} C^6H^4(AzO^2) \\ C^6H^4(AzO^2) \\ H \end{array}\right\} Az.$$

La solution alcoolique du chlorhydrate de triphénylrosaniline (bleu de rosaniline) se décolore au contact du zinc et de l'acide chlorhydrique.

Le liquide limpide donne, par l'eau, un précipité qu'on purifie par l'éther qui le dissout.

Ce composé s'obtient aussi avec le sulfure d'ammonium. On produit ainsi une résine cassante, non basique, dont la composition correspond à celle de la leucaniline triphénylique. Les agents oxydants la font repasser au bleu.

Procédé de MM. Girard et de Laire pour obtenir le bleu et le violet (1).

On chauffe 2 kilogrammes de chlorhydrate de rosaniline sec, et 2 à 4 kilogrammes d'aniline du commerce, pendant

(1) *Repertory of Patent Invent.*, nov. 1861, p. 384. *Moniteur scientifique*, t. VII, p. 4.

4 heures, à une température de 150 à 160°, dans une cornue de fer. La masse fondue est versée dans une capsule émaillée, et épuisée par de l'acide chlorhydrique assez concentré (1 partie acide, 5 parties eau), pour le bleu, et par de l'acide chlorhydrique étendu pour le violet. On lave ensuite à l'eau et on sèche.

M. Nicholson (1) chauffe un mélange de 20 livres de rosaniline, 60 livres d'aniline et 4 pintes d'acide acétique cristallisable, pendant une heure un quart, à une température de 150 à 188°. Quand la matière est devenue bleue, il ajoute 4 pintes d'acide acétique cristallisable, et 20 pintes d'alcool méthylé. L'acide acétique et la rosaniline sont employés dans les proportions exactes pour former de l'acétate de rosaniline.

M. Nicholson (2) purifie le bleu en le dissolvant, après dessiccation, dans l'acide sulfurique concentré. Après une digestion d'une demi-heure à 150°, il ajoute beaucoup d'eau. Le bleu se précipite, mais il est modifié ; car il est devenu soluble dans l'eau pure. On emploie 8 à 10 parties d'acide sulfurique à 66° Baumé, pour 1 partie de bleu. Il est bon de n'opérer que sur de petites quantités à la fois pour éviter une trop forte élévation de température au moment du mélange. Cette transformation s'explique, en admettant la production d'un composé sulfoconjugué, comparable à l'acide sulfindigotique.

Pour utiliser les eaux de lavage acides, provenant du traitement de la masse brute par l'acide chlorhydrique, eaux qui renferment du chlorhydrate d'aniline et de rosaniline, on peut les neutraliser par la chaux. Il se précipite du rouge, on décante, on sursature par la chaux et on distille; l'aniline se dégage avec les vapeurs d'eau.

D'après M. Nicholson (3), on obtient aussi du violet, en

(1) *Moniteur scientifique*, t. VII, p. 5.
(2) Patente, n° 1857, 24 juin 1862.
(3) *Chemical News*, 1863, VIII, 239.

chauffant à 200 ou 215°, un sel de rosaniline, sans addition d'aniline. Il se dégage de l'ammoniaque et la masse devient violette.

A l'état solide le bleu d'aniline présente un reflet métallique cuivré, presque sans aucune nuance de vert ou de jaune. Il est insoluble ou très-peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool ordinaire et l'alcool éthylique, dans l'acide acétique concentré. L'aspect du violet sec est à peu près le même que celui du bleu. Il est, comme lui, très-peu soluble dans l'eau; soluble dans l'alcool, l'acide acétique, l'esprit-de-bois et l'eau bouillante acidulée d'acide acétique. On peut aussi probablement le rendre plus soluble dans l'eau par un traitement convenable à l'acide sulfurique concentré qui le transforme en composé sulfoconjugué.

On trouve dans le commerce une assez grande variété de bleus. Ils peuvent se classer de la manière suivante, d'après M. Gerber-Keller.

1° Bleu de lumière soluble dans l'alcool. Ce bleu se forme par l'action prolongée de l'aniline sur un sel de rosaniline, surtout un sel à acide organique et notamment le benzoate.

2° Bleu de lumière, soluble dans l'eau, obtenu par le traitement sulfurique du premier.

N. B. Les bleus de lumière gardent leur teinte sous l'influence de la lumière artificielle et ne renferment plus trace de violet.

3° Bleu d'impression, soluble dans l'alcool.

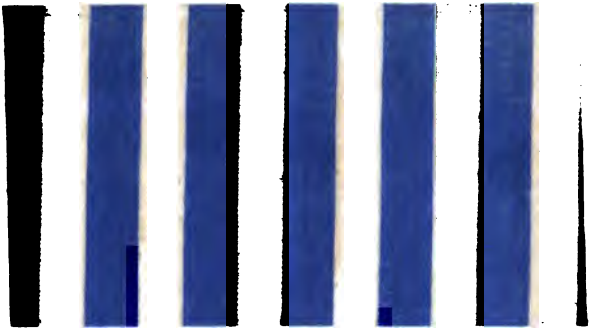
4° Bleu d'impression, soluble dans l'eau, obtenu par l'acide sulfurique.

5° Bleu, n° 2, soluble dans l'alcool.

6° Bleu, n° 2, soluble dans l'eau.

7° Bleu, n° 3, résidu de la purification du bleu de lumière.

30. Échantillon de bleu de Lyon sur coton.



31. Échantillon de bleu de Lyon sur soie.

32. Échantillon de violet de fuchsine sur coton.

33. Échantillon de violet de fuchsine sur soie.

BLEU DE TOLUIDINE (1).

Dans les mêmes conditions où l'aniline réagit sur la rosaniline pour donner le bleu ordinaire (sel de triphényl-rosaniline), la toluidine engendre une base homologue (tritoluylrosaniline), dont les sels sont également bleus. M. Hofmann chauffe à cet effet pendant plusieurs heures, à 130 ou 150°, l'acétate de rosaniline avec le double de son poids de toluidine. Il se dégage de l'ammoniaque, et l'on obtient une masse brune à reflets métalliques, qui se dissout dans l'alcool avec une riche coloration d'un bleu d'indigo foncé. La base se précipite au moyen des alcalis. Sa composition est représentée par la formule $C^{20}H^{16}(C^7H^7)^3Az^3$. L'hydrochlorate cristallise dans l'alcool en petits cristaux bleus, insolubles dans l'eau.

Soumise à la distillation, elle fournit la phényltoluylamine :

$$\left.\begin{array}{r} C^6H^5 \\ C^7H^7 \\ H \end{array}\right\} Az$$

(1) Hofmann, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, LIX, p. 792; 1864.

correspondant à la diphénylamine obtenue avec la triphényl-rosaniline.

Cet alcali, soumis à l'action du chlorure de benzoïle et de l'acide nitrique, fournit des composés homologues de ceux qui dérivent de la diphénylamine. Chauffé avec du sublimé corrosif, elle donne une masse foncée qui se dissout dans l'alcool avec une couleur d'un violet bleuâtre magnifique.

Cette nouvelle matière colorante se rapproche des dérivés par substitution de la rosaniline, et renferme, à l'état de sel, la base

$$C^{20}H^{6}(C^{6}H^{5})^{2}(C^{7}H^{7})Az^{3}$$

DÉRIVÉS MÉTHYLIQUES ÉTHYLIQUES DE LA ROSANILINE (1).

Ces faits intéressants devaient nécessairement conduire M. Hofmann à l'étude des dérivés éthyliques et méthyliques de la rosaniline.

Les iodures de méthyle et d'éthyle réagissent à 100°. L'iodure d'amyle agit à 160°, en présence de l'alcool. Les iodures ainsi obtenus sont violets et renferment la triéthyl ou la triméthyl-rosaniline :

$$C^{20}H^{16}(C^{2}H^{5})^{3}Az^{3} \quad \text{ou} \quad C^{20}H^{16}(CH^{3})^{3}Az^{3}.$$

dont les sels sont d'un violet très-riche et très-pur.

La triéthyl rosaniline chauffée avec l'iodure d'éthyle fournit une substance molle résinoïde, l'iodéthylate de triéthyl rosaniline :

$$IC^{2}H^{5},C^{20}H^{6}(C^{2}H^{5})^{3}Az^{3}.$$

Le violet Hofmann (2) se prépare en grand par la méthode suivante :

On mélange 1 partie de rosaniline, 2 parties d'iodure d'éthyle et environ 2 parties d'esprit-de-bois et d'alcool con-

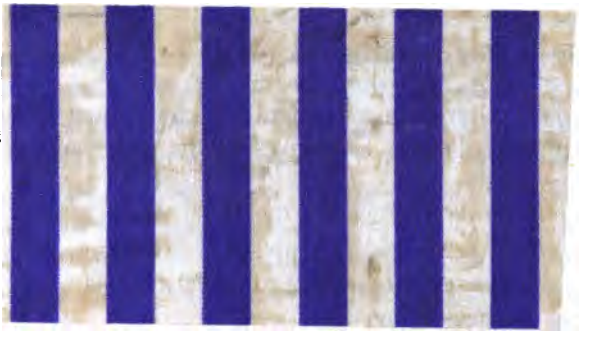
(1) Hofmann, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, LVII, 25, 1863.
(2) Patente anglaise du 22 mai 1863.

centrés, on chauffe dans un vase pouvant résister à une forte pression, à 100°, pendant 3 à 4 heures.

La masse sirupeuse violette est bouillie avec de la soude caustique. La rosaniline triéthylique est lavée à l'eau, puis dissoute dans l'alcool additionné d'acide chlorhydrique ou dans l'acide acétique étendu.

C'est un des plus beaux violets d'aniline. Il se distingue par la pureté et la richesse de sa nuance et parce qu'il peut teindre sans le concours des acides.

34. Échantillon de violet Hofmann sur coton.



35. Échantillon de violet Hofmann sur soie.

Avant M. Hofmann, M. Ch. Lauth (1) avait déjà préparé des dérivés méthyliques de la rosaniline en soumettant la méthylaniline à l'action des agents qui avec l'aniline donnent du rouge. Ainsi, en chauffant la méthylaniline avec de l'acide arsénique, on obtient un violet d'une très-grande richesse, soluble dans l'eau, d'où il est précipité par les sels alcalins, soluble dans l'alcool, l'acide acétique, en donnant des liqueurs d'un violet bleu, d'une pureté qui ne laisse rien à désirer. Les acides forts font passer cette couleur au jaune; les alcalis ramènent la nuance primitive.

Les couleurs qu'on a pu obtenir avec la méthylamine ne résistent pas à l'action de la lumière.

M. E. Kopp (2) avait également attiré l'attention sur les dérivés méthyliques, éthyliques et méthyliques des matières colorantes aniliques et fait remarquer qu'à mesure que l'hydrogène est remplacé par les hydrocarbures, la nuance rouge disparaît pour se convertir en violet de plus en plus bleu.

D'après M. Lauth, le bichromate de potasse donne avec les solutions de chlorhydrate de méthylaniline, un précipité bleu foncé qui, lavé, dissous dans l'eau bouillante et précipité par le sel marin, donne une matière colorante d'un bleu violet très-riche. Le chlorure de chaux et le chlorhydrate de méthylaniline donnent du bleu qui passe au vert sous l'influence des acides et redevient bleu par les alcalis.

M. Hofmann a annoncé de nouvelles recherches sur les dérivés de substitution de la rosaniline (1863).

Par l'action du chlorure de benzoïle ou du chlorure d'acétyle sur la rosaniline, il se forme des bases nouvelles, rosaniline tribenzoïque : $C^{20}H^{6}(C^{7}H^{5}O)^{3}Az^{3}$, et triacétylique : $C^{20}H^{16}(C^{2}H^{3}O)^{3}Az^{3}$, incolores par elles-mêmes et prenant, sous l'influence des acides, une couleur rouge, beaucoup

(1) *Répertoire de chimie appliquée*, t. III, p. 345.
(2) *Comptes rendus de l'Acad. des sc.*, t. LII, p. 363; 1861.

plus orangée que celle des sels de rosaniline eux-mêmes. La rosaniline tribenzoïque cristallise facilement dans l'alcool.

(SCHÜTZENBERGER.)

SUR QUELQUES DÉRIVÉS DE LA ROSANILINE, MAL DÉFINIS DANS LEUR COMPOSITION.

MM. G. Schaeffer et Ch. Gros-Renaud ont observé la production d'une matière colorante bleue, très-belle, en faisant réagir sur le rouge d'aniline une dissolution alcaline de gomme-laque. Rien n'est connu sur la nature chimique de ce produit (1).

Les proportions employées sont les suivantes : On prend 1 litre d'eau, 50 grammes de gomme-laque blanche en poudre, 18 grammes cristaux de soude; on dissout au bouillon et on ajoute 50 grammes d'une dissolution faite avec 18 grammes de rouge d'aniline dissous dans 1/2 litre d'eau et 1/2 litre d'alcool. On fait bouillir pendant une heure. En variant les proportions, on peut obtenir du violet.

Lorsqu'on triture un mélange de chlorhydrate de rosaniline, de stannate de soude et d'acide chlorhydrique (Hugo Schiff), ou mieux, d'acide acétique concentré (Shiffert), on voit la couleur rouge disparaître et faire place à du jaune que l'on peut séparer par l'alcool, de l'acide stannique devenu libre. Ce jaune desséché se présente sous forme d'une masse résineuse foncée, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et teignant la laine et la soie en jaune.

BRUN D'ANILINE.

M. G. de Laire (2) prépare un brun d'aniline en fondant un mélange de 1 partie de violet ou de bleu de rosaniline avec 4 parties de chlorhydrate d'aniline sec, et en portant

(1) *Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XXXI, p. 38.
(2) *London Journal of Arts*, décembre 1863, p. 348.

à 240°; au bout d'un certain temps la couleur passe subitement au brun, avec dégagement de vapeurs jaunes.

La matière colorante brune est soluble dans l'eau, l'alcool et les acides. On peut la purifier en la précipitant de ses solutions aqueuses par addition de sel marin. On obtient la même matière colorante en traitant de l'arséniate d'aniline par du chlorhydrate d'aniline.

D'après les récentes expériences de M. Delvaux (1), on obtient par l'action de l'acide chromique étendu sur l'aniline, outre le violet Perkin qui est le produit principal, une matière colorante rouge, qui par ses réactions semble être distincte de la rosaniline. Pour arriver à ce résultat on dissout 1 partie d'acide chromique dans 18 à 20 parties d'eau et on ajoute à froid 2 parties d'aniline. On laisse digérer deux à trois jours. Il se forme un précipité brun foncé, qu'on sépare par filtration. Le dépôt lavé est traité encore humide par l'eau bouillante et on obtient une dissolution qui teint la soie et la laine en rouge légèrement violacé. En ajoutant à la liqueur refroidie du carbonate de soude on a, après avoir filtré, une dissolution qui teint la laine et la soie en rouge tirant un peu sur le jaune. Le résidu insoluble dans l'eau renferme du violet d'aniline. La propriété de cette matière colorante d'être soluble dans l'ammoniaque et le carbonate de soude, sans décoloration, conduit à penser qu'elle est différente de la rosaniline et de ses sels. Elle est de plus soluble dans la benzine du commerce, soluble en vert dans l'acide chlorhydrique concentré; l'eau fait reparaître la couleur rouge; soluble dans l'acide chlorhydrique étendu. La solution conserve sa teinte rouge.

N. B. MM. Roquencourt et Dorot avaient fait breveter, en octobre 1858, la préparation de matières colorantes obtenues par l'action de l'acide chromique sur l'aniline.

(1) *Bulletins de la Société chimique*, nouvelle série, t. IX; p. 4.

MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DIRECTEMENT DE L'ANILINE PAR OXYDATION.

ÉMÉRALDINE OU AZURINE.

Dans son mémoire déjà cité sur le violet d'aniline, M. Willm rend compte d'une expérience intéressante : Lorsqu'on traite une solution de chlorhydrate d'aniline par une petite quantité de chlorate de potasse, il se produit un précipité vert et une liqueur brune. Une feuille de papier Joseph imprégnée de cette eau mère foncée et exposée à l'air à une température de 40 à 50°, se colore en vert foncé. En traitant l'aniline par le chlore, elle se colore en bleu intense et les parties du liquide exposées à l'air deviennent vertes.

MM. Crace Calvert, Lowe et Clift (1) ont fait breveter en Angleterre la génération de cette couleur verte sur tissu, comme moyen de teinture. Ils lui donnent le nom d'éméraldine. Pour préparer l'éméraldine, on imprègne la fibre textile avec une solution de 113 grains de chlorate de potasse dans 4 litres et demi d'eau, on foularde, on sèche et on imprime une solution de tartrate ou de chlorhydrate d'aniline à 1 pour 100. Après 12 heures d'exposition à l'air la couleur est développée. On peut aussi imprimer directement une couleur toute faite préparée avec :

Tartrate ou chlorhydrate d'aniline.....	3 kilog.
Empois d'amidon.....	6 —
Chlorate de potasse.....	1 —

Le chlorate est ajouté à l'empois bouillant, et le sel d'aniline après refroidissement.

La couleur verte passe au bleu par l'ébullition du tissu avec de l'eau de savon ou une eau alcaline.

(1) Brevet du 11 juin 1860, n° 1426. — E. Kopp, *Examen des mat. color. dérivées du goudron de houille*, 1re part., p. 64 et 77. — *Repertory of Pat. Inv.*, novembre 1861, p. 384.

Si l'on fait passer une toile imprégnée d'un sel d'aniline en bichromate de potasse, elle devient verte et la couleur passe au violet en bain de savon. La matière verte et le bleu ne sont qu'un seul et même corps, qui est bleu à l'état neutre et qui passe au vert sous l'influence des acides. Ce produit peut se préparer en dehors du tissu, d'après M. Kopp, en mélangeant, par exemple, 10 parties d'aniline, 50 parties d'eau, 4 parties de sucre et 1 1/2 à 3 parties de chlorate de potasse. On laisse la réaction s'accomplir lentement à la température ordinaire. Le précipité est lavé à l'eau. L'azurine ou éméraldine est insoluble dans l'eau, l'alcool, les acides et les alcalis; elle est très-stable et résiste à l'action de la lumière. Les agents réducteurs ne la modifient pas; elle est soluble en bleu dans l'acide sulfurique concentré.

M. Kopp obtient aussi l'éméraldine par l'intervention du perchlorure de fer, mis en présence du nitrate d'aniline. M. Fritzsche (1) ajoute à une solution aqueuse d'un sel d'aniline un égal volume d'alcool et ensuite une solution de chlorate de potasse dans l'acide chlorhydrique, il se forme un abondant précipité bleu d'indigo qui, lavé à l'alcool, finit par prendre une teinte verte. M. Hofmann fait agir l'acide chloreux sur le chlorhydrate d'aniline. M. Lauth prépare le même composé bleu par l'addition du bioxyde de baryum à une solution chlorhydrique d'aniline. Au bout de quelque temps il se forme un abondant précipité bleu qu'il suffit de laver à l'eau bouillante. La composition de ce corps n'est pas connue; d'après M. Fritzsche, il renfermerait du chlore, au moins lorsqu'il a été obtenu avec un produit chloré, et correspondrait à la formule $C^{24}H^{20}Az^{4}Cl^{2}O$.

(1) *Journal prackt. Chem.*, XXVIII, p. 202. — Hofmann, *Annal. Chem. und Pharm.*, XLIII, p. 66.

NOIR D'ANILINE (1).

Le noir d'aniline se forme directement sur tissus de coton par l'oxydation d'un sel d'aniline dans des conditions spéciales se rapprochant beaucoup de celles qui donnent l'émeraldine ou azurine.

La découverte de cette nouvelle couleur a, dès son apparition, vivement fixé l'attention des fabricants d'indienne. Elle est due à M. John Lightfoot, d'Accrington. Son procédé fut breveté en France en janvier 1863, et l'exploitation en fut cédée à la maison J.-J. Müller et Cie, de Bâle. Les éléments essentiels de la préparation à imprimer ou à plaquer, pour noir, sont le chlorhydrate d'aniline, le chlorate de potassium, le chlorure ou le sulfate de cuivre et un acide organique ou mieux du sel ammoniac. La couleur n'existe pas au moment de l'impression, mais elle se développe peu à peu sur le tissu même, dans la chambre d'oxydation, sous la triple influence oxydante, du chlorate de potassium, du sel de cuivre et de l'oxygène de l'air. Ce qu'il y a de remarquable, c'est qu'un seul de ces agents ne suffit pas; la génération du noir exige leur concours simultané.

Pour l'impression on commence par préparer de l'empois d'amidon à 120 grammes par litre; on y dissout à chaud le chlorate de potasse et le sel de cuivre; puis, après refroidissement, on ajoute le chlorhydrate d'aniline et l'acide acétique ou tartrique.

Voici quelques recettes pour noir qui se rapportent au procédé primitif de Lightfoot.

(1) Cet article résume une longue discussion ouverte au sein du comité de chimie de la Société industrielle. — *Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XXXV, p. 176-235. — *Répertoire de chimie appliquée*, t. V, p. 119. — *Moniteur scientifique*, t. V, p. 530; t. VI, p. 433; t. VI, p. 568. — *Bulletin de la Société chimique* [2], 1864, t. II, p. 416, et *Moniteur scient.*, t. VI, p. 68. Le beau mémoire de M. Cam. Koechlin (*Moniteur scientifique*, t. IV, p. 769) nous a fourni un grand nombre de matériaux.

I.	Eau.....	2250 cent. cub.	Cuire pour empois et y dissoudre à chaud.
	Amidon.....	275 grammes.	
	Sulfate de cuivre....	56 —	
	Chlorate de potasse..	56 —	

Remuer jusqu'à complet refroidissement, puis ajouter

Chlorhydrate d'aniline cristallisé..... 175 grammes.

Imprimer, sécher à une douce température et exposer pendant trente-six à quarante-huit heures dans une chambre humide chauffée à 30° centigr. environ (chambre d'oxydation, *ageing room*). Passer dans un bain de bichromate à 6 pour 100, laver à l'eau courante. On peut à la rigueur se passer du bain de bichromate.

II.	Empois d'amidon.....	1 litre.
	Chlorate de potasse.....	25 grammes.
	Aniline.....	50 —
	Acide chlorhydrique.....	50 —
	Bichlorure de cuivre à 1,44 de densité.....	50 —
	Sel ammoniac.....	25 —
	Acide acétique.....	12 —

Imprimer, sécher, exposer à la chambre d'oxydation pendant 2 jours ; laver dans une eau légèrement alcaline.

III.	Eau.....	6 litres.	Cuire à formation d'empois.
	Amidon blanc.....	850 grammes.	
	Sulfate de cuivre...	180 —	
	Chlorate de potasse.	180 —	
	Chlorhydr. d'aniline.	450 —	

Le procédé Lightfoot fournissant un noir velouté très-riche et très-solide fut mis à l'essai dans la plupart des fabriques d'indienne ; mais on ne tarda pas à l'abandonner presque complétement, vu les inconvénients graves qu'offre son application.

La grande quantité de sels de cuivre renfermés dans la couleur acide et oxydante détermine l'attaque des râcles et des rouleaux. La fibre textile est toujours plus ou moins altérée ou brûlée. Enfin la préparation ne se conserve pas longtemps; la réaction génératrice du noir se fait avant l'impression, à la température ordinaire, et il ne peut plus y avoir fixation.

Une première modification du procédé primitif, indiquée du reste dans le brevet Lightfoot, fut appliquée par M. Cam. Koechlin. Le sulfate de cuivre n'est plus mélangé à la couleur. On imprègne uniformément le tissu d'une solution de ce sel, puis on imprime le mélange du sel d'aniline et du chlorate.

Ce placage est dispendieux; il limite beaucoup le nombre des couleurs que l'on peut associer au noir et présente tous les inconvénients des procédés qui exigent une préparation préalable des tissus. Le lavage des pièces après oxydation répand dans les rivières de grandes quantités de cuivre, qui ont été l'occasion de divers accidents de fabrication.

On doit à M. Cordillot, le premier perfectionnement important introduit dans ce genre de fabrication.

Les sels de cuivre sont remplacés par du ferricyanure ammonique. Voici la nouvelle recette :

On commence par préparer un épaississant avec

Amidon blanc.....	10 kilogr.
Eau.....	24 litres.
Eau de gomme à $1^k,200$ par litre.....	4 —
Eau de gomme adragante à 65 grammes.	6 —

On prend d'une part

PRÉPARAT. N° 1.	Épaississant chaud.....	17 litres
	On y dissout :	
	Chlorate de potassium.....	$0^k,900$
	Et après refroidissement :	
	Ferricyanure d'ammonium	$2^k,600$

d'un autre côté

Préparat. n° 2.	Épaississant chaud.....	17 litres.
	Chlorhydrate d'aniline sec.....	2k,400
	Acide tartrique.....	0k,500

Pour la couleur qui sert à imprimer les pièces, on prend parties égales de chaque préparation. Celles-ci conservées séparément peuvent impunément rester une quinzaine de jours dans un endroit frais. Le mélange une fois fait, on ne doit le conserver que vingt-six à trente heures. Après l'impression, on suspend les pièces pour développer le noir pendant vingt-quatre à trente-six heures, selon que les dessins sont légers ou chargés, dans un local chaud et humide. La température et le degré hygrométrique sont réglés de telle façon qu'un psychromètre marque 40° centigr. au thermomètre à boule sèche, et 35° à celui dont la boule est mouillée.

Au sortir de cette étuve, les pièces n'ont plus qu'à être dégommées comme d'habitude. Quelquefois on les passe en bichromate à 1 gramme par litre, à 30° centig., puis en savon à 1 gramme par litre à 50° centig. On remue, on sèche et on chlore au tambour avec 1 partie d'hypochlorite de chaux pour 40 à 50 parties d'eau.

Plusieurs milliers de pièces ont été faites d'après cette méthode qui diminue notablement l'affaiblissement du tissu et évite l'attaque des racles et des rouleaux. Mais, d'un autre côté, la couleur est plus chère; on arrive difficilement à un beau noir bleuté foncé. L'oxydation à l'étendage est lente, difficile; elle exige une température trop élevée. Souvent le noir ne se développe pas en certains points de la pièce qui est ainsi perdue, sans que l'on puisse s'expliquer cet effet. On observe souvent des rapplicages à l'apprêt et au lavage. La nuance moins intense que celle fournie par le cuivre vire plus au rouge sous l'influence du chlore, et plus au vert par savon.

M. Cam. Koechlin a cependant obtenu d'aussi bons résul-

tats avec le noir au ferricyanure qu'avec celui au cuivre ; il suffit à cet effet de modifier convenablement et comme il suit la recette précédente : diminuer la quantité d'épaississants, concentrer la couleur, remplacer le ferrocyanure d'ammonium par l'acide tartrique et le ferrocyanure de potassium ; le reste selon la coutume (sel d'aniline, chlorate de potassium, sel ammoniac), en employant pour l'oxydation une température de 50 à 60°.

M. Ch. Lauth a eu l'heureuse inspiration de ne s'écarter du procédé Lightfoot qui donne la plus belle nuance du noir, que tout juste assez pour éviter les graves inconvénients signalés plus haut. L'artifice ingénieux dont s'est servi ce chimiste habile consiste à remplacer le sulfate de cuivre soluble par du sulfure insoluble. Le mélange de chlorate de potasse, de sel d'aniline et de sulfure de cuivre se conserve très-longtemps. Pendant l'impression il ne peut attaquer ni la racle ni le rouleau ; une fois appliqué sur tissu, le sulfure de cuivre ne tarde pas à s'oxyder sous l'influence de l'acide chlorique et de l'oxygène de l'air, et on se trouve dès lors dans les conditions du procédé primitif.

La préparation du sulfure de cuivre se fait très-simplement : on dissout, à froid, 2 parties de fleurs de soufre dans 11 parties de soude caustique à 38° Baumé. Si l'on agite fréquemment, la dissolution est complète en vingt-quatre heures ; on la verse dans une solution chaude (80°) de 10 parties de sulfate de cuivre dans 250 parties d'eau. Le sulfure précipité est lavé par décantation et égoutté sur des filtres, jusqu'à ce que 1 litre de pâte représente 1 kilog. de sulfate de cuivre.

Les avantages du sulfure de cuivre ne se bornent pas au noir d'aniline. Il peut remplacer les autres composés de cuivre (sulfate, nitrate), dans toutes les couleurs où ils étaient employés (cachou, etc.), à la condition qu'il s'y rencontre avec les éléments qui favorisent son passage à l'état d'oxysel, tel que chlorate et acide.

Le noir de M. Lauth est généralement adopté par les fabricants; c'est jusqu'à présent la méthode la plus industrielle, surtout pour les dessins noirs sur fonds blancs. Les proportions de sel d'aniline, de chlorate de potassium, de sel ammoniac et de sulfure sont à peu près telles que l'aniline du sel forme le dixième du volume de la couleur (ce sel peut être formé directement dans la couleur même). Le chlorate est environ la moitié du poids de l'aniline; le sel ammoniac est égal au poids de l'aniline et le sulfure de cuivre en pâte forme 4 à 5 pour 100 du volume total.

Voici comme exemple une des recettes usitées:

D'une part,

Amidon.....	500	grammes.
Sulfure de cuivre.....	150	—
Eau.....	250	—

Cuire ensemble.

D'autre part,

1/2 litre gelée d'adragante.		
Amidon grillé.....	650	grammes.
Eau.....	925	—
Chlorate de potassium.....	150	—
Sel ammoniac.....	50	—
Chlorhydrate d'aniline.....	400	—

Cuire ensemble.

Mélangez les deux préparations à froid.

L'oxydation et le développement du noir, après l'impression, est facile et se fait à la température normale des chambres d'oxydation dans les fabriques (20 à 30°). Le noir obtenu jouit d'une grande solidité et ne donne pas de couleurs raclées. Sa composition permet de l'imprimer simultanément avec un grand nombre de genres.

M. Cam. Kœchlin, qui vient de publier un article intéressant sur le noir d'aniline (1), dit que pour des noirs unis

(1) *Moniteur scientifique*, t. VII, p. 69.

qui s'obtiennent par immersion, le sulfure peut être remplacé par le chlorure. On imbibe, par exemple, le coton ou la soie dans la dissolution suivante :

20 à 30 parties d'eau.
1 partie chlorate de potassium.
1 — chlorure d'ammonium.
1 — chlorure cuivrique.
2 — aniline.
2 — acide chlorhydrique.

On étend dans des étuves à basse température et on lave vingt-quatre heures après.

L'espèce de sel d'aniline n'est pas indifférente. On n'a de choix qu'entre le chlorure et le nitrate. Tout autre sel : sulfate, arséniate, oxalate, tartrate, ne donne du noir qu'à la condition de trouver, dans le sein de la couleur, les éléments nécessaires à sa transformation en chlorhydrate ou nitrate, par voie de double décomposition.

La présence du sel ammoniac rend cette transformation possible et comme elle a lieu graduellement pendant l'aérage, on évite les inconvénients offerts par le chlorhydrate ou le nitrate d'aniline, pendant la dessiccation de la couleur, au point de vue de l'affaiblissement du tissu.

L'acétate pas plus que le citrate d'aniline ne donnent du noir. Celui-ci cesse de se former dès que la couleur est pénétrée d'un acétate superposé au sel d'aniline, ou même seulement trop proche. Toute autre préparation trop basique et l'aniline elle-même conduisent au même résultat négatif.

Réciproquement, plus les sels d'aniline seront acides, plus la formation du noir sera prompte, complète et intense; mais alors on tombe dans l'inconvénient grave de l'attaque des racles et du tissu.

L'industrie doit donc choisir le milieu entre les deux extrêmes, acidité trop grande qui favorise la production de la couleur mais attaque les racles et les tissus, alcalinité

trop forte qui empêche le noir de paraître. Le rôle que jouent les acétates et une acidité trop faible, dans l'arrêt de formation du noir, explique pourquoi, avec la recette suivante, due à M. Sacc, on n'obtient qu'un olive solide.

300	parties	eau.
36	—	farine.
15	—	chlorate de potassium.
15	—	acétate de cuivre.
10	—	acide nitrique.
20	—	aniline.

M. Lucas livre depuis quelque temps au commerce une pâte composée d'acétate de cuivre et de chlorure d'aniline ayant subi un traitement particulier, sans sel ammoniac. Il suffit pour l'impression de délayer cette pâte dans six à huit fois son volume d'empois et d'oxyder le tissu à 40° environ, pour obtenir un noir d'un très-beau ton. La couleur se conserve indéfiniment.

Les meilleurs épaississants pour noir sont ceux qui fournissent la plus belle impression avec le moins de substance en poids, et qui, par conséquent, disputent le moins la matière colorante au tissu, par leur attraction propre. Ainsi, avec la gomme, toutes choses égales d'ailleurs, on remarque qu'il faut plus d'acidité qu'avec l'amidon grillé ou le léïcome et avec ceux-ci plus qu'avec l'amidon ou l'adragante.

M. Cam. Koechlin fait ressortir quelques causes d'accidents qui peuvent accompagner la fixation du noir sur tissu, indépendamment de l'affaiblissement de la fibre et de l'usure des racles, déjà cités et que le procédé Lauth évite en grande partie ou totalement.

On voit souvent se former des auréoles autour des dessins, formant comme une espèce de pénombre qui les cerne et *simule* un coulage. En réalité, d'après l'habile chimiste manufacturier auquel nous devons l'intéressant article du *Moniteur*, c'est un véritable coulage qui s'effectue dans ce

cas, mais un coulage d'un ordre particulier, différent de ceux résultant d'une trop grande fluidification de la couleur. C'est un coulage par volatilisation dû à la nature même des principes constituants du noir. Aussi, tant qu'il y a travail, éléments indécomposés, aniline libre non oxydée en un mot, les conditions atmosphériques de l'aérage doivent être surveillées avec circonspection, n'être jamais prolongées au delà du terme de maturité suffisante, à moins d'une ventilation assez énergique pour éviter l'accumulation de vapeurs susceptibles de se condenser sous forme d'auréoles.

Les accidents d'irradiations sont d'autant plus sensibles que le tissu est plus léger.

Si quelque entrave accidentelle doit retarder le lavage et si l'on veut arrêter les progrès du noir, il suffit de faire passer les pièces dans une atmosphère chargée de gaz ammoniac.

L'aniline imprimée peut porter ses ravages au delà des limites du dessin et ternir toutes les impressions telles que cachou, où se trouvent réunies les conditions de saturation et d'oxydation de cet alcaloïde.

Un autre genre d'accidents se produit lorsqu'on imprime et qu'on fixe du noir d'aniline à côté ou à proximité des mordants. Ceux-ci sont alors saturés en partie et précipités avant la fixation du sesquioxyde et par conséquent dégradés à tel point qu'ils n'accuseront plus, après passage en bain colorant, qu'une nuance moitié moins intense. Réciproquement l'acide acétique dégagé pendant la fixation du mordant acétate s'opposera au développement du noir qui n'apparaîtra plus que comme un gris plus ou moins foncé.

Enfin les vapeurs aniliques, émanées d'une couleur imprimée pour noir, peuvent déterminer sur toutes les parties blanches environnantes, une coloration rougeâtre ou rouge, comme si les pièces sortaient d'un bain de fuchsine. Cet effet se remarque surtout sur les pièces qui conservent quelque trace d'acidité; la présence de l'acide pyroligneux favorise le plus cet accident, tandis que l'alcalinité du tissu

ou sa neutralité l'en préservent. Ce rouge paraît être identique avec celui qu'a signalé M. Horace Kœchlin (action de l'acide pyroligneux sur l'aniline, voir plus haut). Cette matière colorante, qui ternit la pureté des fonds, est heureusement très-fugace, et disparaît en entier pendant les opérations du nettoyage.

Une singularité assez remarquable du noir d'aniline, c'est que la couleur étendue de deux à trois fois son volume d'épaississant ne fournit plus rien, pas même un gris, tandis que les noirs vapeurs, d'application ou de teinture, donnent du gris par dégradation sous une coupe qui les éloigne soixante fois de la couleur mère. Cette anomalie cesse de se produire si l'on a soin d'acidifier l'épaississant proportionnellement à l'acidité de la couleur mère. On arrive alors à produire des dérivés à l'infini. Si dans un noir ainsi étendu d'un épaississant acide, on vient à ajouter un sel neutre alcalin, en apparence inoffensif, on paralyse de nouveau toute la puissance colorante de la préparation.

Les gris et noirs d'aniline ne possèdent pas, après l'aérage, la teinte définitive sous laquelle on les connaît. Ils sont verdâtres; le noir est un véritable myrte, et conserverait cet aspect tant qu'il resterait imprégné des sels acides. Ce n'est qu'au lavage et à mesure du départ de l'acide que s'acquièrent la pureté et l'intensité définitives; aussi est-ce venir en aide à cette opération finale que de débuter par un dégommage alcalin. Le noir d'aniline est verdâtre à l'état acide et bleuâtre lorsqu'il est neutre ou alcalin. Le chromate de potasse lui communique un reflet violacé, et si son action précède le lavage, elle peut contribuer à un surcroît d'intensité autant comme terminant l'oxydation que par effet de coagulation sur l'épaississant.

Dans ce dernier temps M. A. Paraf a fait breveter un nouveau procédé de noir d'aniline composé d'un mélange de chlorate de potasse et d'hydrofluosilicate d'aniline. L'expérience n'a pas encore prononcé d'une manière définitive sur

la valeur de cette méthode qui diffère des autres par l'emploi d'un seul oxydant, l'acide chlorique.

Théorie de la formation du noir.

Il serait prématuré de vouloir faire la théorie de la génération du noir, vu qu'on n'est nullement renseigné sur la composition de la substance colorante qui se forme. Tout ce que l'on peut dire, c'est qu'il dérive de l'aniline par voie d'oxydation et que cette oxydation exige, sauf dans le procédé de M. Paraf, le concours de deux agents oxydants, chlorate et sel de cuivre, ou chlorate et ferricyanure.

M. E. Kopp y voit le résultat probable de la production du vert foncé (éméraldine) et de violet foncé d'aniline. Ce seraient, par conséquent, le rouge, le jaune et le bleu qui serviraient à sa formation. Cette idée s'appuie sur ce fait que dans la composition de la couleur à imprimer se trouvent les éléments au moyen desquels on produit séparément l'éméraldine et le violet d'aniline. M. C. Kœchlin combat cette hypothèse en remarquant avec raison, 1° que les dissolvants des rouge, violet, bleu et vert d'aniline sont impuissants sur le noir; 2° que la vapeur verdit le noir et a une action nulle sur les couleurs élémentaires; 3° que le noir ne peut contracter aucune adhérence avec la laine, et n'a pu encore être développé sur cette fibre, quelque prédisposée qu'elle fût; 4° enfin on obtient avec l'aniline une quantité énorme de noir comparativement au rendement des préparations des autres couleurs.

Le noir a perdu tous les caractères des alcaloïdes; quoique insoluble comme du carbone, il ne peut se confondre avec ce corps vu la facilité avec laquelle il se laisse réduire. Ce n'est ni une matière résinoïde ni une matière colorante qui paraîtrait noire à son maximum de coloration et conserverait du cuivre pour base. Le cuivre qu'on découvre par incinération n'est qu'un reste de celui qui a servi à l'oxyda-

tion, sans influence sur la couleur elle-même, puisqu'on peut l'enlever par un passage en acide, sans altérer l'intensité et les propriétés du noir. Il se rapproche plutôt d'un goudron ou de ce bitume qui se forme en si grande abondance lors de la préparation du violet d'aniline par les hypochlorites ou le chromate.

Les anilines qui donnent le noir le plus intense sont celles qui renferment de la toluidine et servent à la préparation du rouge.

On obtient également du noir avec la naphtylamine.

M. C. Kœchlin analyse ainsi les phénomènes qui se passent dans un mélange de chlorate de potasse, de sel de cuivre, de sel d'aniline et de chlorhydrate d'ammoniaque :

Le sel cuivrique, quel qu'il soit, passe à l'état de chlorure par double échange exercé entre lui et le sel ammoniac; le chlorure cuivrique oxyde le sel d'aniline (une partie proportionnelle à la quantité d'oxygène qu'il peut fournir en contact avec l'eau), il passe lui-même à l'état de chlorure cuivreux; le chlorure cuivreux reste en solution à la faveur du sel ammoniac et s'oxyde aux dépens du chlorate pour retourner à l'état de sel cuivrique qui continue ainsi son action sur une nouvelle dose de sel d'aniline jusqu'à ce que celui-ci ait complétement disparu. L'oxydation du chlorure cuivreux peut aussi s'effectuer aux dépens de l'oxygène de l'air quoique plus lentement. Il est également possible que le chlorate de potasse dans une liqueur acide ou chargée de sel ammoniac oxyde directement l'aniline.

On s'explique ainsi les effets d'oxydation assez intenses provoqués par des doses restreintes de sel de cuivre, vu la continuité d'action exercée par ce dernier, grâce à l'oxygène du chlorate ou de l'air, et à la présence du sel ammoniac agissant comme dissolvant sur le sel cuivreux.

Sans cette continuité on serait forcé de renforcer les doses de métal au delà des limites possibles en pratique et de recourir au concours de la vapeur.

Cette recette d'oxydation, sel ammoniac et sel de cuivre, a reçu sa première application pour les couleurs cachou. Son usage a acquis journellement plus d'importance. Nous remarquerons cependant que tandis qu'un cachou, qu'un rouge ou un grenat au fernambouc ou au campêche supporte le vaporisage sans aérage préalable, le noir ne peut se passer de cette opération.

Propriétés et applications du noir d'aniline.

Le noir d'aniline a un aspect tout à fait spécial. Il est d'un noir velouté très-riche ; complétement insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, le savon bouillant, les alcalis et les acides. Ces derniers le font passer au vert, les alcalis ramènent la nuance primitive.

Le bichromate de potassium augmente l'intensité de sa nuance, concentré il le fait légèrement roussir. Il résiste à la teinture en garance et à toutes les opérations usitées pour faire les rouges et roses garancés.

Le chlore et les hypochlorites le détruisent ou le dégradent. La réaction lente à froid dans un hypochlorite à 8° Baumé étendu au centième, s'annonce par un reflet rougeâtre suivi de la transformation du noir en grenat. Cette première modification s'étiole progressivement pour ne s'arrêter qu'à la teinte pelure d'oignon. Ce résidu de coloration devient, à partir de ce moment, plus résistant que la fibre elle-même. Si cette décoloration est arrêtée à mi-chemin, au degré rouge grenat, que le tissu soit soustrait au milieu détériorant, on verra la couleur altérée se reconstituer peu à peu au contact de l'air, et au bout d'un temps plus ou moins long le noir sera rétabli avec son intensité primitive. On hâte singulièrement ce résultat et on peut le rendre instantané, par une immersion du tissu en acide acétique ; un passage en savon bouillant exerce un effet analogue. Si la teinte a été dégradée jusqu'au rouge pelure d'oignon, elle ne revient plus.

Ces observations très-intéressantes sont dues à l'investigation habile de M. C. Kœchlin.

Le noir d'aniline perd encore momentanément sa couleur lorsqu'il est en contact avec des sulfites, des hyposulfites, des sulfures, avec quelques sels métalliques réducteurs ou avec des métaux réducteurs en poudre impalpable.

Le noir verdit par l'action prolongée de la lumière, ou par un vaporisage prolongé.

On peut réserver tout noir d'aniline au moyen des composés basiques, des alcalis, des sels métalliques réducteurs, des métaux réducteurs (zinc) en poudre, et en général de tous les agents qui altèrent le noir une fois formé.

Le noir d'aniline, à la condition de parer aux réactions diverses auxquelles on l'a vu sensible, peut entrer comme élément solide dans des couleurs mixtes (cachou, jaunes, mordants), et se prêter à la composition d'une foule de nuances et d'effets de conversion.

Avec les cachous deux cas se présentent : s'ils sont neutres ou acidifiés par de l'acide acétique, à base d'acétate, la couleur cachou seule se développe. En chargeant un cachou d'acétate on le rend même apte à réserver le noir ; si, au contraire, les cachous présentent le degré d'acidité voulu, on obtiendra en mélange avec la composition pour noir, des olives ou des couleurs rougeâtres, selon le plus ou moins d'acidité, le plus ou moins d'aniline.

Malgré les difficultés qui hérissent la pratique du noir nouveau, on peut dès à présent le ranger parmi les couleurs qui ont le plus d'importance pour le fabricant d'indienne, tant en vertu de sa solidité et de sa beauté, que de sa fécondité d'applications. Inaltérable dans les bains les plus concentrés, en acides, en alcalis, en oxydants, il assume les qualités de toutes les couleurs.

Jusqu'à présent on ne connaît pas de dissolvant capable de retirer le noir d'aniline des tissus. Cette solidité qui est un avantage dans un sens, devient un grave inconvénient lors-

qu'il s'agit de nettoyer les pièces manquées, ou celles qui ont servi de doublier à l'impression au rouleau.

J'ai vu des impressions noir d'aniline sur soie, obtenues, dit-on, en végétalisant la fibre par immersion dans un bain de cellulose dissoute dans l'oxyde de cuivre ammoniacal.

36. Échantillon de noir d'aniline sur coton.

Essai. — La nuance spéciale du noir, sa résistance aux agents indiqués plus haut, sa transformation en grenat par l'hypochlorite permettront toujours de distinguer facilement ce noir des autres couleurs analogues imprimées sur coton.

COULEURS DÉRIVÉES D'AUTRES ALCALOÏDES SEMBLABLES A L'ANILINE.

M. Williams (1) a publié un procédé général pour obtenir des matières colorantes rouges, violettes et bleues au moyen des alcalis huileux de la série anilique (aniline, toluidine, xylidine, etc.), et de la série chinolique (chino-

(1) *Repertory of Patent. Invent. January*, 1860, p. 70, et *Dingler's Polytech. Journ.*, t. CLV, p. 208. — E. Kopp, *Examen des matières colorantes*, 1re partie, p. 35 et 48.

line, lépidine, cryptidine, etc.) ; il consiste à soumettre ces produits à l'action de l'iodure d'amyle ou d'autres composés amyliques, avec le concours d'une température élevée.

Les bases brutes extraites du goudron ou obtenues par la distillation de la cinchonine sous l'influence de la chaux sodée, sont partagées en deux portions : la première comprenant le liquide qui passe avant 177° ; la seconde, les alcalis à point d'ébullition plus élevé.

On chauffe ces derniers avec de l'iodure d'amyle ou du sulfure d'amyle dans un ballon muni d'un condensateur qui permet aux vapeurs de rentrer dans le mélange ; on ajoute au mélange de l'eau et de l'ammoniaque en excès, et on fait bouillir jusqu'à ce que le liquide oléagineux ait acquis une couleur bleue foncée, violette ou pourpre, et que la coloration n'augmente plus d'intensité.

Les alcaloïdes à point d'ébullition inférieur à 177° sont également mélangés avec une combinaison amylique, mais le mélange est ensuite enfermé dans un vase clos et chauffé à 120°. On y ajoute alors de l'eau et un corps oxydant, comme par exemple de l'oxyde de mercure. On fait bouillir. Le liquide prend successivement des teintes bleues, violettes et pourpres.

Les matières colorantes ainsi préparées communiquent aux fibres textiles, et surtout à la soie, des couleurs très-vives et solides. A cet effet, on dissout la matière colorante dans l'alcool, et on ajoute à la solution une quantité d'eau suffisante pour obtenir un bain de la force voulue. On teint au bouillon. Dans quelques cas, on mordance la fibre pour modifier la nuance et pour la rendre plus solide. Pour l'impression, on dissout dans l'alcool plus ou moins faible, et on épaissit à l'albumine.

La méthode de M. Williams n'a guère été appliquée sérieusement qu'à la préparation du bleu dit de chinoline, dont le succès a été de courte durée vu le peu de solidité des teintes.

Préparation du bleu de chinoline (1). — La cinchonine, résidu du traitement des quinquinas pour l'obtention de la quinine, est distillée avec un excès de soude caustique ; elle donne 65 p. 100 de son poids de chinoline brute, renfermant de la lépidine, de la cryptidine, du pyrrol et un certain nombre d'autres alcalis indéterminés, ainsi que de l'eau ammoniacale. On rectifie et on utilise ce qui passe au-dessus de 190°.

On fait bouillir 10 minutes un mélange de 1 partie de chinoline et de 1 partie 1/2 d'iodure d'amyle. Le mélange se colore en brun rouge foncé, et se prend en masse cristalline par le refroidissement.

Cette substance est traitée par six fois son poids d'eau bouillante ; la solution est filtrée. Le liquide est maintenu à une faible ébullition dans une capsule en tôle émaillée, en même temps qu'on y ajoute peu à peu de l'ammoniaque liquide, étendue de son volume d'eau.

On fait bouillir environ une heure, en remplaçant l'eau évaporée par de l'ammoniaque. Par le refroidissement la couleur se précipite entièrement sous forme d'une masse résineuse, soluble dans l'alcool en pourpre bleu très-riche.

Pour obtenir un bleu plus pur, on remplace l'ammoniaque par une solution de potasse dans 5 fois son poids d'eau. Le liquide alcalin est ajouté peu à peu, pendant l'ébullition, jusqu'à ce que la potasse employée corresponde en équivalents aux 3/4 de l'iode de l'iodure d'amyle.

Après 15 minutes d'ébullition, on filtre pour séparer une résine. La solution est alors d'un bleu très-pur ; il suffit d'y verser le dernier quart de potasse pour précipiter sous forme d'une masse noire tout le colorant rouge qui restait mélangé au bleu.

Ce dernier précipité donne avec l'alcool des solutions pourpre rougeâtre, tandis qu'il reste un magma foncé, soluble

(1) *Chemical News*, t. II, p. 219. — E. Kopp, *Examen des mat. color.*, 1re partie, p. 18.

dans la benzine, offrant quelquefois une magnifique couleur vert émeraude.

Avec 100 parties de chinoline on obtient ainsi 23 parties de bleu liquide, contenant 4 p. 100 de bleu sec.

On voit que dans ce procédé l'iode n'est pas entièrement perdu, et qu'il reste en grande partie combiné à la potasse.

La matière colorante bleue a été livrée dans le commerce sous forme de magnifiques cristaux prismatiques, à faces brillantes, d'un éclat vert métallique à reflet doré. Ces cristaux, connus sous le nom de cyanine, sont peu solubles dans l'eau et l'éther, assez solubles dans l'alcool. Les acides détruisent la couleur, les alcalis y forment un précipité bleu foncé.

D'après M. Hofmann, qui les a examinés, ces cristaux sont formés par un iodure de formule $C^{30}H^{33}Az^2I$. L'iode peut être précipité de la solution alcoolique par l'oxyde d'argent, et il peut céder sa place au brome et au chlore lorsqu'on traite la solution par le bromure et le chlorure d'argent.

Cet iodure renferme une proportion très-faible d'un composé homologue de formule $C^{28}H^{35}Az^2I$, qui n'en est séparé que par trois ou quatre cristallisations.

Le premier iodure dérive de la lépidine $C^{10}H^9Az$, le second est dû à la présence d'une petite quantité de quinoléine C^9H^7Az, dans les alcalis employés.

La génération du nouvel iodure suit deux phases :

1° Il se forme d'abord un iodure d'amyllépidylammonium.

$$C^{10}H^9Az + C^5H^{11}I = C^{15}H^{20}AzI.$$

2° Sous l'influence de la potasse ce corps se condense (2 molécules en une seule).

$$2C^{15}H^{20}AzI + KHO = C^{30}H^{39}Az^2I + IK + H^2O.$$

Les cristaux verts se combinent à l'acide iodhydrique, et

donnent un sel diacide de formule $C^{30}H^{39}Az^2I$, IH cristallisant en aiguilles jaunes très-belles. L'iodure vert se dissout dans les acides chlorhydrique et bromhydrique avec production de solutions incolores, qui déposent des sels cristallisés renfermant, outre l'iode, du chlore et du brome.

Sous l'influence de la chaleur, l'iodure d'amyllépidilammonium se décompose en lépidine, iodure d'amyle et amylène.

$$C^{30}H^{39}Az^2I = 2C^{10}H^9Az + C^5H^{11}I + C^5H^{10}.$$

La base s'obtient par l'action de l'oxyde d'argent sur une solution alcoolique de l'iodure vert; elle est bleu foncé, soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther.

MM. Müller et compagnie de Bâle avaient fondé un prix de 10,000 fr. à la Société industrielle, en faveur de celui qui trouverait le moyen de rendre la cyanine moins fugace; ce résultat a, dit-on, été atteint; malgré cela cette belle couleur est restée sans usage, et les quantités considérables de cinchonine, qui s'accumulent dans les fabriques de quinine, ont perdu ainsi un débouché qui promettait de les consommer rapidement.

APPLICATION DES MATIÈRES COLORANTES ANILIQUES A LA TEINTURE ET A L'IMPRESSION.

Nous ne parlerons ici que des matières colorantes que le fabricant trouve toutes préparées ; quant à celles qui se forment directement sur la fibre, comme le vert d'éméraldine et le noir, il en a été question plus haut.

Les couleurs d'aniline dont l'usage a été consacré par la pratique sont : 1° le violet d'aniline ou rosolane ; 2° le rouge d'aniline, fuchsine, sels de rosaniline ; 3° les bleus de rosaniline, bleu de Lyon, bleu d'impression, bleu de lumière, bleu soluble ; 4° les violets de rosaniline (rosaniline

phénylée) ; 5° le violet de Hofmann ; 6° le dahlia impérial ; 7° le vert d'aniline.

Les autres préparations, dont l'apparition dans l'industrie a été signalée d'une manière plus ou moins éphémère, gravitent toutes autour de ces types.

Les bleus et violets dérivés de la rosaniline par substitution se comportent de même, sauf la nuance, dans les opérations de teinture et d'impression. Nous y trouvons la même richesse de teinte, la même insolubilité dans l'eau et les mêmes conditions de fixation.

Toutes ces couleurs se vendent maintenant dans le commerce, dans un grand état de pureté et très-souvent en cristaux. Le coloriste n'a donc plus à se préoccuper, comme au début, des moyens propres à obtenir des bains ou des solutions aussi débarrassés que possible de matières goudronneuses ou autres impuretés. Il suffit de dissoudre le produit dans un véhicule convenable et de le mettre en présence de la fibre, dans des conditions telles qu'il puisse y adhérer et la teindre.

Pour les fibres animales (soie et laine), ces conditions sont extrêmement simples. En effet, un des caractères les plus remarquables de toutes les matières colorantes azotées dérivées de l'aniline, c'est l'affinité puissante qu'elles possèdent pour les matières organiques azotées protéiques, et notamment pour la laine, la soie, le gluten, la caséine, l'albumine.

La teinture a lieu, dans ce cas, sans le concours d'aucun mordant, tantôt à la température ordinaire, comme pour la soie ; tantôt à 50 ou 60°, ou même à l'ébullition.

Dans certains cas, la tendance de combinaison est si puissante que l'opérateur doit plutôt combattre une précipitation trop prompte, que la favoriser. Les choses se passent tout autrement avec les fibres végétales. Ici aucune affinité, aucune tendance de combinaison entre la matière colorante et la cellulose. De là, nécessité absolue de faire intervenir les mordants.

Comme la plupart des couleurs dont il est question ici sont peu ou point solubles dans l'eau, il est indispensable de recourir à des dissolvants spéciaux, soit pour monter les bains de teinture, soit pour préparer les couleurs d'impression. Ceux qu'on emploie le plus souvent sont l'alcool, l'esprit de bois, l'alcool méthylé, l'acide acétique. La solution ainsi préparée est étendue de plus ou moins d'eau ; une partie du colorant se précipite alors, s'il est très-peu soluble dans l'eau, dans un grand état de division, mais il n'en est pas moins apte à la fixation. La richesse colorante de ces corps est du reste si grande, qu'il en faut des quantités relativement très-petites pour le montage d'un bain ou d'une couleur à imprimer ; ceci contre-balance les inconvénients résultant de leur médiocre solubilité.

La rosaniline et tous ses dérivés sont des matières colorantes peu solides, faux teint, surtout sur coton ; aussi commence-t-on à revenir un peu de l'engouement qui avait trop généralisé leur emploi. L'indisine est plus solide et résiste relativement beaucoup mieux à la lumière.

VIOLET D'ANILINE SUR SOIE.

Le bain de teinture se monte en versant dans de l'eau froide, légèrement acidulée, une solution alcoolique de violet en pâte, étendue de 8 fois son volume d'eau chaude préalablement acidulée avec de l'acide tartrique. On y manœuvre la soie jusqu'à ce qu'elle présente la nuance convenable. Pour donner un ton bleuté, on ajoute du sulfate d'indigo ou du bleu de Lyon.

VIOLET D'ANILINE SUR LAINE.

Le bain se compose d'une solution aqueuse étendue de sel de mauvéine, sans addition d'acide, et la teinture s'effectue à une température de 50 à 60°.

Pour faciliter la préparation des solutions, M. Glavel a

proposé l'emploi d'un violet soluble dans l'eau chaude, préparé par l'action ménagée de l'acide sulfurique fumant sur le violet ordinaire. La liqueur est précipitée par l'eau, et le dépôt, lavé jusqu'à élimination de tout acide, est soluble dans l'eau chaude.

La solution peut servir aux mêmes usages que la première (1).

Pour l'impression de la soie et de la laine, on dissout le violet en pâte dans 8 parties d'acide acétique à 8° Baumé. La solution épaissie à la gomme est imprimée et la matière colorante est fixée par vaporisage.

ROUGE D'ANILINE SUR SOIE.

Le bain de teinture se compose d'une solution aqueuse froide et étendue de fuchsine (chlorhydrate ou acétate de rosaniline). On y manœuvre la soie jusqu'à ce qu'elle ait pris la nuance voulue. On dissout quelquefois la rosaniline dans l'acide sulfurique avant de l'ajouter au bain.

Le bain doit être étendu si l'on veut obtenir des nuances unies et d'une intensité donnée.

ROUGE D'ANILINE SUR LAINE.

La teinture se fait comme pour le violet.

Pour l'impression de la soie et de la laine on se sert de solutions alcooliques de rouge, à raison de 35 grammes de rouge par kilogramme d'alcool, épaissies à l'eau de gomme. On imprime et on vaporise.

Les bleus de Lyon, le violet impérial, le violet Hofmann sont utilisés en teinture de la soie et de la laine, comme les couleurs précédentes ; mais en raison de leur insolubilité, il convient de les dissoudre toujours dans l'alcool ou l'acide acétique, et d'employer ces liqueurs étendues d'une quantité d'eau insuffisante pour précipiter entièrement la matière colorante.

(1) *Chemical news*, 1864, 13 *février*, p. 82.

Le bleu soluble à l'acide sulfurique, dont il a déjà été question, n'offre pas cet inconvénient et jouit d'une teinte plus pure, mais il est plus fugace.

Pour l'impression on épaissit, à l'eau de gomme, des solutions alcooliques faites à raison de 3 grammes pour 100 grammes d'alcool.

Ainsi, par exemple, on prendra :

50 grammes de solution alcoolique de bleu de Lyon.
250 — eau de gomme à 500 gr. par litre.

On imprime et on vaporise.

VERT DE ROSANILINE.

Il n'a jusqu'à présent été utilisé que pour la soie et la laine. Comme la pâte livrée dans le commerce est un tannate insoluble, on doit la dissoudre dans de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique. C'est ce bain dans lequel on manœuvre la soie et la laine. Pour cette dernière la température doit être plus élevée que pour la soie. La nuance est fort belle, surtout à la lumière artificielle. L'application de cette couleur est plus difficile que celle des autres et exige une certaine pratique.

TEINTURE ET IMPRESSION DU COTON ET DES FIBRES VÉGÉTALES AVEC LES COULEURS D'ANILINE.

Ce n'est plus la fibre qui se teint et se combine, comme dans les cas précédents ; elle n'est que le dépositaire de la laque colorée, dont on détermine la formation à sa surface ou dans ses pores. Les affinités de l'albumine coagulée pour les matières colorantes, sont à peu près les mêmes que celles de la laine. Sur ce fait est fondé le meilleur procédé d'impression du coton avec les couleurs nouvelles.

Il suffit d'épaissir à l'albumine et à la gomme une solu-

tion aqueuse, alcoolique ou acétique du principe tinctorial, d'imprimer, de sécher et de vaporiser, pour déterminer simultanément la coagulation et la teinture de l'albumine.

Ainsi on obtient un rose passablement foncé, avec 3 grammes de fuchsine dissous dans 1 litre d'eau épaissie avec 200 grammes de gomme et 300 grammes d'albumine.

Pour le violet, on prend environ 3 grammes de rosolane en pâte pour 10cc d'alcool et 100 grammes d'eau de gomme, 150 grammes d'eau d'albumine (toutes deux à 500 grammes de gomme ou d'albumine par litre).

Les diverses préparations de caséine et de gluten, dont il a été question au chapitre des fixateurs plastiques, peuvent remplacer l'albumine, avec un certain avantage au point de vue économique, mais avec une infériorité très-marquée sous le rapport de la beauté des nuances et de la facilité du travail d'impression.

L'albumine est quelquefois employée comme mordant pour la teinture du coton. La fibre, foulardée dans une solution albumineuse, est soumise à l'action de la vapeur d'eau qui coagule la matière protéique. Il ne reste plus qu'à teindre en bain colorant, comme si l'on opérait avec de la laine.

Procédés au tannin.

Le tannin forme avec la mauvéine, la rosaniline et tous ses dérivés colorés, des combinaisons insolubles et colorées. Sur ce fait est fondée une méthode d'application souvent usitée.

Le précipité tannique formé d'avance, en pâte et bien lavé, est dissous dans l'acide acétique, l'alcool, ou un mélange des deux ; la solution est épaissie à la gomme ou à l'empois et la préparation imprimée, il ne reste qu'à vaporiser pour chasser le dissolvant et fixer la laque insoluble (1).

Plus simplement, on mélange dans la même couleur, le

(1) Procédé de MM. Javal et Gratrex. — *Repertory of Patent. Inv*, mai 1861

tannin, la matière colorante, l'acide acétique et l'épaississant, on imprime et on vaporise.

Exemple : violet au tannin.

500 grammes violet en pâte.
500 — acide acétique.
500 — tannin.
4 kilogram. eau bouillante.
4k,500 eau de gomme épaisse.

Au lieu d'imprimer sur calicot ordinaire, on emploie souvent un tissu stannaté, ou aluminé ou imprégné d'une solution étendue de gluten, de caséine, de gélatine, ou de certains sels susceptibles de précipiter par le tannin (acétate de plomb, sublimé corrosif, tartrate ou chlorure double de potassium et d'antimoine).

D'après MM. Lloyd et Dale (1), on imprime une couleur composée d'eau de gomme, de tannin, et de matière colorante (4 litres et demi eau de gomme, 250 grammes tannin, et une quantité de rouge ou de violet proportionnelle à la nuance voulue), on vaporise à $^1/_{15}$ d'atmosphère, puis on passe dans un bain d'émétique à 13 grammes par litre et à 45 ou 85° centigrades, on lave et on sèche.

Veut-on procéder par teinture, on imprimera le tannin sur toile stannatée ; on vaporise d'abord à basse pression, puis à $^1/_3$ d'atmosphère ; on passe dans un bain fixant (gélatine, etc.) ; enfin on teint à 60° environ dans un bain acidulé à l'acide acétique. Pour blanchir les fonds on passe dans un bain de son ou de savon, ou on donne un léger chlorage.

Suivant une autre recette, on imprime une solution de tannin (130 grammes par litre d'eau de gomme pour une nuance foncée et 20 à 27 grammes pour une nuance claire), on vaporise une heure, on passe dans un bain d'émétique,

(1) *London Journal of Arts*, nov. 1861, p. 284.

on lave et on teint. Le fond se blanchit par un passage en chlorure de chaux faible et en bain de savon. Si aux mordants ordinaires pour garance, on ajoute du tannin et du sel d'étain, on aura, après teinture et garançage, des couleurs susceptibles d'attirer en bain de couleur d'aniline et de prendre par là plus d'éclat (1).

M. Wischine a proposé l'arsénite d'alumine comme moyen de fixer les couleurs d'aniline. On imprime un mélange épaissi d'arsénite de soude, d'alumine et de rouge ou de violet, on vaporise et on savonne. La couleur est plus belle après le savonnage. C'est le procédé qui donne les résultats les plus solides au lavage.

On peut aussi fixer le violet, le rouge et ses dérivés par l'aluminate de soude. A cet effet, on fait macérer le coton dix à douze heures dans une solution de soude de 4 à 5° Baumé, puis, sans le laver, on le porte dans une solution d'aluminate de soude, où il séjourne autant de temps. L'alumine est fixée par une solution chaude de sel ammoniac. La teinture se fait dans le bain de matière colorante, à 50°.

Le bleu soluble imprimé sur coton avec de l'acétate d'alumine et vaporisé, se fixe complétement.

Nous signalerons encore comme mordants susceptibles de fixer les dérivés aniliques :

(*a*) L'oléate de plomb. On fixe sur la fibre uniformément ou par places, de l'hydrate de plomb ou un sel basique, et on teint dans une solution de savon contenant du violet. La couleur fixée est assez belle, mais le procédé n'a pas été adopté.

(*b*) Le coton huilé, mordancé ou non à l'alumine et engallé, attire également les couleurs d'aniline.

En imprimant de l'acide sulfoléique avec une matière colorante anilique et de l'acétate d'alumine, il y a aussi fixation. M. Bulard (2) a fait remarquer que certaines gom-

(1) Broocks, *London Journal of Arts*, novembre 1861, p. 284.
(2) *Répert. de chimie appliquée*, t. V, p. 169.

mes jouissent de la propriété de faire virer au violet les couleurs fuchsine épaissies avec elles, lorsqu'on les conserve quelque temps. Cet effet est probablement analogue à celui que produit sur le rouge une solution alcoolique de gomme laque. Il est dû à une altération progressive de la rosaniline.

Laques. On prépare avec les dérivés colorés de l'aniline des laques d'une beauté et d'un éclat remarquable. On neutralise, à cet effet, une solution de sulfate d'alumine, avec du carbonate de soude, de manière à le rendre très-basique, sans toutefois le précipiter. On y ajoute la solution colorante et on précipite par le tannin. Ces laques représentent donc des mélanges intimes de tannate d'alumine et de tannate de la base colorée.

En faisant intervenir, dans la préparation de ces laques, l'acide benzoïque formé par la décomposition de l'acide phthalique, MM. Depoully ont obtenu des produits supérieurs au point de vue de la finesse, de l'éclat et du pouvoir couvrant. Il jouit en effet de la propriété de former des sous-sels insolubles avec l'alumine et le fer, et il devient par là un bon précipitant pour les matières colorantes solubles.

ESSAIS DES COULEURS D'ANILINE.

Toutes les couleurs d'aniline sont essayées au point de vue de leur richesse et de la pureté des teintes, par des procédés de teinture ou d'impression sur coton, laine et soie. Par la comparaison avec un type on arrive à une conclusion assez certaine.

Essai de fuchsine.

3 grammes de fuchsine.
1 litre eau bouillante.
200 grammes gomme pilée.

On laisse refroidir, puis on ajoute 300 grammes d'albu-

mine sèche. On passe au tamis ; on imprime au rouleau sur jaconas et on vaporise.

Essai de violet d'aniline.

3	grammes	de violet.
10	cent. c.	alcool.
10	cent. c.	eau.
100	grammes	eau de gomme (500 gr. par litre).
150	—	eau d'albumine (500 gr. par litre).

Pour une nuance moitié moins forte, on prend :

50	grammes	de la couleur précédente.
50	—	eau de gomme.
50	—	eau d'albumine.

On passe au tamis et on imprime sur calicot, ou mieux sur mousseline. On vaporise et on lave.

Essai du bleu de Lyon.

On prend :

3	grammes	de bleu.
100	—	alcool. Dissoudre au bain-marie.
50	—	de cette solution.
250	—	eau de gomme.

Passer au tamis, imprimer au rouleau sur l'eau, vaporiser et laver.

Essai du violet de fuchsine.

On prend :

3	grammes	violet de fuchsine.
100	—	alcool. Dissoudre au bain-marie.
50	—	de cette solution.
250	—	eau de gomme.

Passer au tamis, imprimer sur laine au rouleau, vaporiser et laver.

ADDITIONS

VISCOSIMÈTRE DE M. HEILMANN.

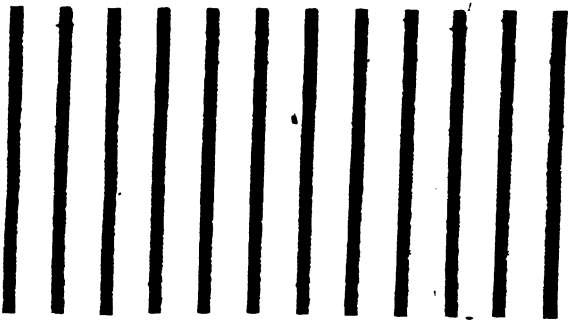
Le viscosimètre de M. Heilmann se compose de deux cylindres creux, verticaux, en verre, disposés l'un à côté de l'autre. Dans chacune de ces éprouvettes, dont l'une contient de l'eau pure et l'autre le liquide à examiner, peuvent descendre deux sphères métalliques, suspendues à des fils qui passent sur deux poulies mobiles. Ces sphères sont partiellement équilibrées par des contre-poids. Les deux liquides ayant la même viscosité, les boules descendraient avec la même vitesse, si leurs dimensions et leurs poids différentiels étaient égaux. Ces deux conditions doivent être remplies. Si, au contraire, on opère d'une part avec de l'eau et de l'autre avec une solution de gomme, la seconde boule descendra d'autant moins vite que la solution sera plus épaisse. Par conséquent, la rotation de la seconde poulie sera d'autant moins avancée. Une disposition convenable arrête les deux poulies en même temps, à peu près au moment où la boule du cylindre à eau est arrivée au bas de sa course. Il suffit alors de lire, sur la graduation tracée sur le cercle de la poulie située du côté du liquide visqueux, à quel degré correspond un repère fixe placé en face.

L'usage de cet appareil exigerait évidemment la construction de tables donnant, pour chaque espèce d'épaississant, la proportion de matière dissoute, qui répond à une division déterminée du cercle de la poulie.

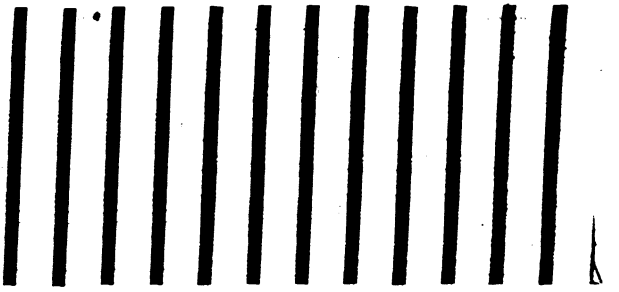
COULEURS DÉRIVÉES DE L'APPLICATION DE L'HYDRATE DE PEROXYDE DE FER.

Les échantillons ci-joints devaient être intercalés au paragraphe se rapportant à l'hydrate ferrique, page 248.

37. Échantillon de rouille.



38. Échantillon de nankin foncé.



39. Échantillon de nankin clair.

VERT AU MANGANATE DE BARYTE.

Le vert de M. Rosenstiehl a pour formule

$$Mn^2O^6 3BaO.$$

C'est une poudre ténue d'un vert d'émeraude, verte à la lumière artificielle. Au microscope elle paraît composée de paillettes hexagonales transparentes, insolubles dans l'eau et chatoyantes.

Les acides le décomposent. Il s'altère à l'air lorsqu'il est humide ; à l'état sec, il est plus stable. La couleur est réduite par l'albumine au vaporisage, mais résiste à l'action des épaississants alcalins. On peut l'appliquer sur papier avec la gélatine ou sur tissu avec le gluten, pourvu que la couleur renferme une base alcaline ou alcalino-terreuse.

Il se prépare en mélangeant :

Baryte anhydre.....	3 à 4 parties.
Nitrate de baryte.....	2 parties.
Oxyde de manganèse provenant de la régénération du manganèse par le procédé Tennant.....	0gr,50

On ajoute un peu d'eau pour hydrater la baryte, puis on porte au rouge sombre dans un creuset. La masse fond et se colore. Le vert le plus beau est celui qui se développe le plus vite. On coule la masse fondue sur une plaque, on concasse après refroidissement, on ajoute un peu d'eau et on fait bouillir, puis on lave par décantation à l'eau froide. Enfin on exprime et on fait sécher dans une atmosphère privée d'acide carbonique.

VERT AU SULFITE DE CUIVRE.

M. Lauth obtient un vert-émeraude au sulfite de cuivre, très-pur mais peu intense, résistant à la lumière et au

savon, en imprimant un mordant de cuivre composé de nitrate et d'acétate de cuivre en solutions concentrées. On épaissit à l'amidon grillé, on fixe en soude caustique et on passe en sulfite de soude faible.

M. Horace Kœchlin obtient des bleus et des verts associés aux couleurs garancées, en procédant comme il suit : on imprime un mordant de plomb (nitrate, acétate), à côté des autres mordants pour garance, et l'on fixe en ammoniaque ou en sulfate de soude. Après ce fixage, on nettoie en silicate de soude, on teint en garance et on avive (voir t. II, Articles garancés). On procède ensuite au passage dans la préparation suivante :

Eau	900 litres.
Sulfate ferreux	$2^{kil},700$
Sel d'étain	85 grammes.

On lave et on passe dans le bain suivant :

Eau	900 litres.
Cyanure jaune	$6^{kil},800$
Acide sulfurique	$1^{kil},360$

On lave, on sèche et on chlorure. On obtient ainsi des bleus. En remplaçant le sel de plomb, insoluble et blanc, par du chromate de plomb formé sur la fibre et en passant en bain de fer, puis en cyanure, on réalise des verts. Le procédé est fondé : 1° Sur la propriété du sel de plomb insoluble ne contenant pas d'excès d'oxyde, de ne pas attirer en bain de garance ; 2° sur la faculté qu'il possède d'enlever le fer à une solution ferreuse. L'addition du sel d'étain a pour but de préserver les blancs du tissu et d'empêcher la précipitation de sesquioxyde de fer. Ces couleurs ne peu-

(1) *Bulletins de la Société industrielle*, t. XXXII, p. 122.

vent rivaliser avec le bleu d'outremer et le vert Guignet, mais, dans quelques cas particuliers, elles seront susceptibles d'applications.

VERT D'ANILINE.

M. Lauth a récemment observé que le vert d'aniline est un sel, dont la base assez altérable renferme du soufre combiné. Il est parvenu à un meilleur rendement, en remplaçant l'hyposulfite de soude par des polysulfures alcalins.

M. Horace Kœchlin a réussi à fixer le vert d'aniline sur coton, en imprimant cette couleur, préparée d'une manière convenable, sur calicot préalablement mordancé au tannin.

NOIR D'ANILINE.

D'après les expériences les plus récentes, le noir d'aniline exigerait du cuivre pour sa formation, mais la plus petite quantité suffirait. Ainsi un mélange de sel d'aniline et de chlorate d'ammoniaque imprimé sur coton, avec une planche en bois, ne se colore pas en noir dans la chambre d'oxydation, mais il suffit d'y appliquer pendant quelques instants un cachet en cuivre, pour voir apparaître en gris le dessus de l'empreinte (1).

Parmi les progrès réalisés dans la fabrication des couleurs artificielles, depuis la rédaction de l'article qui les concerne, citons :

1° Le bleu dérivé par réduction de l'acide chloroxynaphtalique de M. Horace Kœchlin (voir t. II, acide chloroxynaphtalique). Le chloroxynaphtalate de soude ou d'ammoniaque bouilli avec du zinc en poudre impalpable, en présence d'un excès d'alcali, donne une liqueur jaune qui vire au vert en présence de l'air et de l'ammoniaque ; elle fournit alors par les acides un précipité brun qui est vert métallique ; inso-

(1) Lauth, *Communication faite à la Société chimique.* — Rosensthiel, *Bulletins de la Société industrielle,* janvier 1866.

luble dans l'eau, soluble en violet dans l'alcool et se fixant en violet sur laine. La solution alcoolique teint la soie, la laine et le coton albuminé en bleu ; elle vire au rouge par les acides.

2° D'après M. Horace Kœchlin la leucaniline, la rosaniline et leurs sels soumis à l'action des corps oxydants, donnent un produit brun, susceptible d'application ; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et se fixant au moyen de l'albumine.

3° M. Perkin obtient un violet en chauffant en vase clos pendant huit heures, à 140 ou 150°, un mélange de rosaniline et du produit résultant de l'action du brome sur l'essence de térébenthine (une partie essence bromée, une partie rosaniline, six parties esprit de bois ou alcool). Avec trois parties rosaniline, deux parties essence bromée et quinze parties alcool, le produit est plus rouge ; en forçant au contraire la dose d'essence, il est plus bleu.

4° On parle d'un puce d'aniline obtenu au moyen du violet avec chromate.

5° Les récents travaux de M. Hofmann ont prouvé l'exactitude de l'opinion que nous formulions avec M. E. Kopp sur la constitution des violets de rosaniline. Ce sont bien des dérivés moins phénylés que le bleu (mono et biphényl rosaniline).

FIN DU PREMIER VOLUME.

par M. le Dr. Dolbos.

Fig. 1. Fi

Coton mûr.

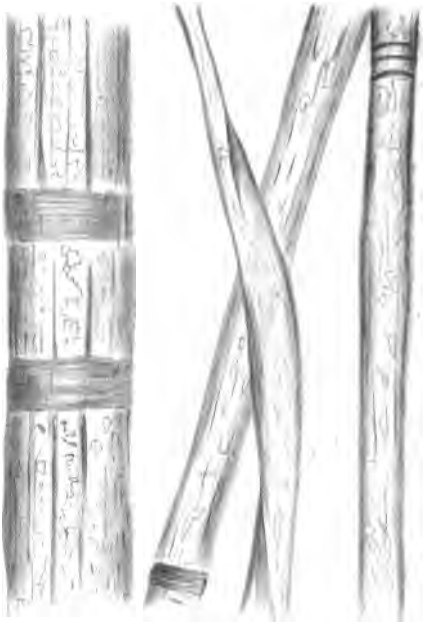


Fig. 10. Chanvre fibre simple $\frac{1}{50}$ à $\frac{1}{66}$ faisceau $\frac{1}{21}$

Fig.

Fig. 5. S

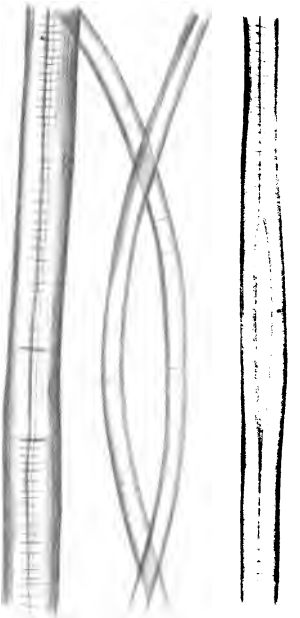


Fig. 12. Soie fil simple $\frac{1}{140}$ *de millim.*
fil géminé $\frac{1}{50}$ à $\frac{1}{83}$

14 DAY USE
RETURN TO DESK FROM WHICH BORROWED
LOAN DEPT.
This book is due on the last date stamped below, or on the date to which renewed. Renewals only: Tel. No. 642-3405
Renewals may be made 4 days prior to date due. Renewed books are subject to immediate recall.

MAR 27 1972 96

renewed by phone to apr 12 '72

REC'D LD APR 6 '73 -3 PM 51

LD21A-40m-8,'71
(P6572s10)476-A-32

General Library
University of California
Berkeley

YC 13936

TP893
S3
v.1

Schützenberger
171754